



TITLE:

ソフトマターのための密度汎関数 積分法(博士論文解説)

AUTHOR(S):

古沢, 浩

CITATION:

古沢, 浩. ソフトマターのための密度汎関数積分法(博士論文解説). 物性研究 2003, 79(4): 571-662

ISSUE DATE:

2003-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97402>

RIGHT:

博士論文解説

ソフトマターのための密度汎関数積分法¹

東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻 古沢 浩²

(2002 年 10 月 4 日受理)

「ソフトマター」— この名称を冠するシンポジウムや研究会が、最近いくつか催されました。今年度より、科研費申請にも登場します。認知度も、だいぶ上がってきているように思います。そこで本稿の序論では、この術語に、字義以上の意味を堅苦しく詳細に与えてみました。ただそれは、「密度場がソフトマターにとっていかに重要か？」をなるべく論理的に述べたかった為です。実際のところ、グニャグニャとした柔らかいモノを記述する上で、密度が有効変数の1つであることに異議を唱える人はほとんどいないかと思えます。

そういうわけで、表題の「ソフトマター」と「密度汎関数」という組み合わせに、多くの人が自然な印象を持つものと信じます。ただ、余りにアクが無さ過ぎるといけないので、もう少し刺激的な別候補題目も掲げておきます：**ソフトマターへの場の理論的アプローチ**。さすがにおこがましいので、採用しませんでした。

本稿は2部に分かれています。前半で新手法の開発を行い、後半でそれらを電解質とガラスに適用します。より詳細な要旨は、後掲する”各部の概要”をご参照下さい。

目次

序論 (p. 572)

第I部 新しい密度汎関数積分形式の開発

第I部の概要 (p. 578)

第1章 密度汎関数理論の経路積分形式 (p. 582)

第2章 高分子系への拡張 (p. 599)

第II部 具体的諸問題への適用

第II部の概要 (p. 619)

第3章 非対称クーロン系の強結合理論 (p. 623)

第4章 剛体球ガラスへの形式Dの適用 (p. 643)

今後の展望 (p. 652)

謝辞 (p. 656)

参考文献 (p. 657)

¹本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

²E-mail: furu@exp.t.u-tokyo.ac.jp

序論

1. ソフトマターとは？ — 定義と特質 [1]

ソフトマターとは、化学・生物の中心的话题の1つであって、物理の中心的话题ではなかった³、ある種の物質群に対する呼称の一つである。例えば、下記のような系が挙げられる：

- 構成要素：高分子、界面活性剤、コロイド、等。
- 集合体 or 状態：ゲル、液晶、ミセル、過冷却液体、ガラス、粉体、等。

もちろんここで、網羅性は意図していない。そもそも、ソフトマターという名称には、分類学的厳密性が付与されていない。どの系がこの範疇に入るかは、あくまで、物理コミュニティにおける共有認識の問題なのである。従って将来、該当系は、“発見”あるいは“除去”される可能性もある。

そこでここでは、ソフトマターをもっと抽象的に定義しておこう。そのために、ほぼ同義の英語名を導入する：complex fluids と soft condensed matter である⁴。これらの呼称には、「物理コミュニティにおいて、上記物質群がアイデンティティを確立するためには、何が必要であったか？」— があからさまに示されている。これについて、以下、見ていくことにしよう。

complex fluids \longleftrightarrow **simple liquids, classical fluids**— complex fluids に対峙する術語である、simple liquids や classical fluids は、1960, 70 年代に隆盛を誇った、いわゆる単純液体論 [2] の対象系の呼称として良く用いられる。このことから、complex fluids という術語には、液体研究における従来手法⁵が、そのまま適用できない系の存在を強調する意図があることがわかる。

simple liquids に似て非なる系を、一つ例示しよう。それは、剛体球の2成分系である：剛体ポテンシャル（排除体積効果）しかないが、球の半径が異なる2種類の混合系である。2成分系は、simple liquids の代表例である剛体球1成分系とは異なり、排除体積効果とエントロピーのカップリングに起因した枯渇相互作用により、相分離する [3]。このような振舞いは、従来の液体論では予言できなかったし、また、関心も持たれなかった。すなわち、剛体球2成分系は、complex fluids の範疇なのである。そこで、complex fluids という用語を“単純ではない (古典) 流体”⁶と読み替

³これはもちろん過去の話である。中心的话题かどうかはともかく、欧米の物理コミュニティにおける、最近のソフトマター研究の隆盛は、目を見張るものがある。

⁴前者は、ソフトマターの別称“複雑流体”に相当している。

⁵理論的には、クラスター展開、Orstein-Zernike 式の近似解法、熱力学的摂動論、等 [2]。

⁶量子系は今のところ範疇外であるという意味で、古典系ではある。ただし、Bose-Einstein 凝縮系を soft condensed matter と見なす向きもある。例えば、ロスアラモスのプレプリントサーバ (<http://xxx.yukawa.kyoto-u.ac.jp>、ミラーサイト) を参照。

えたとき、“単純”とは以下のような意味であると規定しよう：

“単純” = 裸の相互作用が等方的 and/or 系が一様。

上述の剛体球 2 成分系は、裸の相互作用は等方的だが、密度プロファイルが相分離していて一様でない。一方、モノマー密度分布が均一な高分子溶液は、系は一様だが、モノマー達が一次元連結という拘束条件下にあり、モノマー間の相互作用が等方的ではない。従って、これらはいずれも、“単純”の 1 要素を満たさないという意味で、complex fluids に属する。もちろん、“単純”の両条件を満たさない系も、存在する。例えば、ミセルである。構成要素の界面活性剤達は、親水性と疎水性を併せ持つため、指向性の高い相互作用をする。その結果、集合体は、局在して構造（ミセル）を形成する。

ただし、冒頭に例示した流体以外の系（ガラス、ゲル、等）には、complex fluids の呼称は適さない。そこで、もう一つの術語、soft condensed matter、が登場する。

soft condensed matter \longleftrightarrow **condensed matter** — “condensed matter” という術語は、表向きは、希薄系ではなく、相互作用の重要な凝縮系であるという意味しか持たないはずである。しかし実質上は、condensed matter physics \approx solid state physics であった。このことから、“soft” という形容詞には、“固体物理の枠から外れた系”であることを強調する意図が込められていることがわかる。

実際、“soft”という言葉の字義通り受け止めると、曖昧さは増すばかりである。柔らかさは、数種の条件を指定しなければ決定されない：柔らかさは、どのような外力に対する、どのぐらいのタイムスケールの、どの空間方向の応答かに依存した特質である。これまでの文献 [1] から推察されるように、実は、“soft condensed matter”（あるいは略して、soft matter）という文脈における“柔らかい”には、下記のような極めて限定された意味が付与されている⁷：

“柔らかい” = 相互作用が共有結合ではない and/or 構成要素が内部自由度を持つ。

その結果、下記のような、soft matter という術語の共有認識へと導かれる：

内部自由度を持った構成要素達が、ファンデルワールス相互作用、水素結合、疎水性相互作用、等の共有結合以外の相互作用で緩やかに結ばれて形成される、多彩な集合体群を、soft matter と総称する。

この文言に厳密さは無い。しかし、その醸し出すイメージが、“固体物理にはないモノ”を志向（嗜好）する人々にとって魅力的なのである。

特質— 上記定義の言い換えに過ぎないが、冒頭に例示した系が有する特質のうち、以下の議論に関連した 2 つを挙げる：

- **密度場の大きな空間変調**：ここで言う空間変調には、2 種類ある。一つは、時間的揺らぎである。高分子や界面活性剤が形成する高次構造を思い起こせばわかるように、固体とは違っ

⁷下記の“柔らかい”の定義の適用が、見えにくい場合について補足：構成要素が内部自由度を持つが、要素間が共有結合でつながれている場合の実例を挙げておこう。それは、高分子の化学架橋により生成されるゲルである。

て、集合体の骨格自体が、原子スケールよりもはるかに大きなスケール（メゾスケール）で熱揺らぎする。一方、時間平均してもなお、メゾスケールの空間変調は残る。これが、もう一つの空間変調である。柔らかいが故に、固体系では見られないような、多彩な秩序化（ラメラ、ヘキサゴナル、ジャイロイド、等）を示すのである。忘れがちだが、ガラスの密度不均一性なども、その一例に含まれる。

- **近距離相関の重要性：**単純液体論が対象とした系では、その振舞いは、相互作用の詳細には依らなかった。これが、剛体球系を参照系とする、熱力学的摂動論が成功した所以である。一方ソフトマターは、その正反対で、構成要素の性質をほんの少し変えるだけで、系全体の構造・振舞いがガラリと変化する。例えば、高分子のモノマー組成比を少し変えるだけで、得られる高次構造は全く異なってくる。従って、クーロン力のような長距離相互作用はもちろんのこと、近距離相互作用についても、今まで以上に詳細に取り扱う必要がある。その必要性を端的に示したのが、前述の枯渇効果による相分離である。

これらの特質を持つ“ソフトマター”の記述に、従来形式は有効でない。具体的にどの点が不適切かを、次に指摘する。

2. 従来の汎関数積分形式

具体的式の詳細は後述する。その前に、前述のソフトマターの特質に関連した、従来形式の特徴を箇条書きしておく：

- sine-Gordon 形式により、大きな空間変調を原理的には記述できるが、変数がポテンシャル場である。
- Hubbard-Schofield 流の Ginzburg-Landau 形式により、近距離相関の精密な考慮が可能である。ただし、参照系（多くの場合、剛体球系）を設定しなくてはならない。

本稿で指摘したいのは、それぞれに対応した、下記のような問題点である：

- 変数がポテンシャル場のため、得られる有効作用も、ポテンシャル場の汎関数である。従って、“密度場”に関する状態方程式の導出が直截的でない。
- 参照系（例えば、剛体球系）自身の汎関数積分形式が作れない。

sine-Gordon 形式と Ginzburg-Landau 形式の紹介を通して、上記問題点の意味合いをもう少し掘り下げる。

sine-Gordon 形式 [4, 5]— 第 1 章で見ると、1 成分古典粒子系の大分配関数 Ξ は、厳密に、

$$\begin{aligned}\Xi &\equiv e^{-\Omega\{J\}} = \int D\rho \int D\psi \exp \left[- \left(H_N\{\rho, J\} - \int d\mathbf{r} i\rho\psi + e^{\mu - i\psi(\mathbf{r})} \right) \right], \\ H_N\{\rho, J\} &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) J(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (1)$$

と表される。 ρ と ψ は、それぞれ、密度場とポテンシャル場を表す。また、 J は密度場に対する外源で、 μ は化学ポテンシャルである。上式は、密度場に関してガウス積分できて、さらに、

$$e^{-\Omega\{\tilde{J}\}} = \int D\psi e^{-S\{\psi, J\}},$$

$$S\{\psi, J\} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\psi(\mathbf{r}) + iJ'(\mathbf{r})] V^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [\psi(\mathbf{r}) + iJ'(\mathbf{r}')] - \int d\mathbf{r} e^{\mu - i\psi(\mathbf{r})} \quad (2)$$

と書き直される。ここで、 $J' = J - V(0)/2$ と置いた。特に、 ± 1 価の電解質溶液の場合、鞍点方程式 $\delta S/\delta\psi = 0$ が sine-Gordon 方程式（すなわち、実在ポテンシャル $i\psi$ に関する Poisson-Boltzmann 方程式）を与えることから、sine-Gordon 形式と呼ばれている。本稿では、この呼称を用いて総称としている。

ただしこのままでは、摂動展開できない。ポテンシャル場と共役な外源 h を手で加える必要がある：

$$S\{\psi, J\} \rightarrow S\{\psi, J, h\} = S\{\psi, J\} + \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (3)$$

これは、元の大分配関数に戻れば、

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \rightarrow \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\rho(\mathbf{r}) + h(\mathbf{r})] V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [\rho(\mathbf{r}') + h(\mathbf{r}')] \quad (4)$$

に相当している。

便利なのは、外源 h を用いて Legendre 変換された、有効作用 $\Gamma\{J, \Psi\}$ である：

$$\Gamma\{J, \Psi\} = \Omega\{J, h\} - h \cdot \Psi, \quad \Psi = \frac{\delta\Omega}{\delta h}. \quad (5)$$

ここで、関数空間での内積表現 $\int d\mathbf{r} h(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = h \cdot \Psi$ を用いた。その結果、Legendre 変換の常として、ポテンシャル場に関する以下のような状態方程式が厳密に書き下せる：

$$\frac{\delta\Gamma}{\delta\Psi} = -h. \quad (6)$$

もちろん、クーロン相互作用を除いた多くの場合、有効な変数は、ポテンシャル場ではなく密度場である。そこでさらに、平均密度場 φ との関係式、

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{\delta\Omega\{J\}}{\delta J} \quad (7)$$

が必要となる。

上式 (5, 6, 7) の3式を合わせることで、密度場に関する状態方程式が得られる。確かに、鞍点近似のもとでは、(5, 6, 7) より、下記のような平均場方程式が得られる：

$$\varphi(\mathbf{r}) = \exp \left[- \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') + \mu - J(\mathbf{r}) \right]. \quad (8)$$

密度場の空間変調が大きな場合でも、上式より、正しい平均場解が得られる。しかしながら、さらに、揺らぎを考慮した上で密度場表現を得ようとする、状況は一気に複雑化する⁸。これは、(5, 6)に加えて (7) 式も考慮しなければならないことに起因している。すなわち、ポテンシャル場が変数のとき、下記の点が問題である：

⁸その一端は、最近ようやく行われた、Poisson-Boltzmann 方程式解の周りでのループ展開を計算した論文にも表れている [6]。

sine-Gordon 形式は、変数がポテンシャル場なので、密度場との対応が直截的でない。そのため、密度場の空間変調が、“平均場解”と“揺らぎ”の両者に関して大きい系、すなわちソフトマター、の統一的記述には適してない。

Ginzburg-Landau 形式 (Hubbard-Schofield 流に) [7, 8]— 大雑把に言って、(2) 式の指数を級数展開すれば、Ginzburg-Landau 形式が得られる。あるいは、粗視化による議論もある。しかしここでは、近距離相関をインプット可能な Hubbard-Schofield 流に従って、Ginzburg-Landau 形式を導出することにする。

まず、熱力学的摂動論の精神に則り、相互作用ポテンシャルを斥力部分 V_R と引力部分 V_A に分ける：

$$V = V_R - V_A. \quad (9)$$

そして、斥力相互作用のみ存在する系を参照系として、この大分配関数を Ξ_R と置く。すると、(2) 式は、

$$e^{-\Omega} = \Xi_R \int D\sigma \exp \left[\frac{\mu'}{V_A(0)} \sigma(0) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} V_A^{-1}(\mathbf{k}) \sigma(\mathbf{k}) \sigma(-\mathbf{k}) \right] \times \left\langle \exp \left[\sum_{\mathbf{k}} \sigma(\mathbf{k}) \hat{\rho}(-\mathbf{k}) \right] \right\rangle_R \quad (10)$$

と書き直される。 $\sigma = i\psi$ として、フーリエ変換表示を採用した。ここで、外場は 0 として、参照系の化学ポテンシャル μ_R を用いて、 $\mu' = \mu - \mu_R + 0.5V_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}' = 0)$ と置いている。また、 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ は密度演算子 $\hat{\rho}(\mathbf{r}) \equiv \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ を、 $\langle \dots \rangle_R$ は参照系の配位に関する平均を表している。

上式から出発するとき、級数展開とは、 $\langle \dots \rangle_R$ のキュムラント平均 $\langle \dots \rangle_{cR}$ を取ることに相当している：

$$-\ln \left\langle \exp \left[\sum_{\mathbf{k}} \sigma(\mathbf{k}) \hat{\rho}(-\mathbf{k}) \right] \right\rangle_R = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{\rho}(\mathbf{k}) \hat{\rho}(-\mathbf{k}) \rangle_{cR} \sigma(\mathbf{k}) \sigma(-\mathbf{k}) - \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \langle \hat{\rho}(\mathbf{k}) \hat{\rho}(\mathbf{k}') \hat{\rho}(-\mathbf{k} - \mathbf{k}') \rangle_{cR} \sigma(\mathbf{k}) \sigma(\mathbf{k}') \sigma(-\mathbf{k} - \mathbf{k}') + \dots \quad (11)$$

その結果、Ginzburg-Landau 形式が得られる：

$$e^{-\Omega} = \Xi_R \int D\sigma e^{-S_{GL}},$$

$$S_{GL} = -\frac{\mu'}{V_A(0)} \sigma(0) + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{n-1}} u_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) \sigma(\mathbf{k}_1) \dots \sigma(\mathbf{k}_n) \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n),$$

$$u_2(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \{ V_A^{-1}(\mathbf{k}) - \langle \hat{\rho}(\mathbf{k}) \hat{\rho}(-\mathbf{k}) \rangle_{cR} \},$$

$$u_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{n-1}) = -\frac{1}{n!} \langle \hat{\rho}(\mathbf{k}_1) \dots \hat{\rho}(-\mathbf{k}_n) \rangle_{cR} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n) \quad (12)$$

S_{GL} は、 σ の冪級数式となっている。3 次項は、 σ の再定義により除去できる。また、引力相互作用 $V_A(\mathbf{k})$ については、波数展開近似 $V_A^{-1}(\mathbf{k}) \approx a + b\mathbf{k}^2$ を採用する。以上の点は、通常の Ginzburg-Landau 形式と変わりがない。Hubbard-Schofield 流ならではの特徴は、各項の係数が、参照系の密度相関を含んでいる点にある。例えば、剛体球系のような良く調べられている斥力系を参照系とすれば、そこで得られている静的構造因子の情報を、係数の $\langle \hat{\rho}(\mathbf{k})\hat{\rho}(-\mathbf{k}) \rangle_{cR}$ 部分で利用することができる。すなわち、液体論の膨大な蓄積を Ginzburg-Landau 形式のハミルトニアンにインプットできるのである。

ただし、下記の問題点は、依然残っている：

Hubbard-Schofield 形式が与えるのは、参照系と実在系の差である。従って、この枠組みからは、参照系自身の汎関数積分形式は作れない。言い換えれば、参照系の代表例である、剛体球系の揺らぎ効果を調べることはできないのである。

3. 本稿の構成

本稿では、まずはじめに、従来形式が有する前述のような問題点を解消した汎関数積分形式を導出する。具体的には、下記を満たす形式を、大分配関数の定義式（位置座標積分表示）から導くことを目標とする：

- (i) 変数が、ポテンシャル場ではなく密度場である。
- (ii) 参照系がなくても、近距離相関をハミルトニアンにインプットできる。

さらに、

- (iii) 内部自由度を考慮できる、

ことも、高分子系に関して例示する。以上が、第 I 部の内容である。

次に第 II 部では、得られた密度汎関数積分形式の有用性を示すため、具体的諸問題を考える。今回取り上げるのは、上述 (i), (ii) の利点が活かされる系である：

- **非対称クーロン系**：荷電コロイドとカウンターイオンの混合系のような、各成分のサイズ・帯電量が極端に非対称な電解質溶液（これを、非対称クーロン系と呼ぶ）では、ほとんど全てのカウンターイオンが荷電コロイド表面に局在するような状況が実現する。密度汎関数積分法を用いることで、このようなクーロン強結合領域での振舞いを明かにすることを目指す。
- **剛体球系**：剛体球ガラスは、最密充填よりも遥か手前の体積分率で圧力発散する。この物理的機構を明らかにしたい。そのために、剛体球系の直接相関関数をハミルトニアンにインプットできる汎関数積分形式を用いて、不均一効果を見積もる。

式展開に目を奪われて、全体像が見えなくなることを避けるため、第 I 部、II 部の各冒頭には、より詳細なアウトラインを示してある。

また、最後の“今後の展望”では、本形式の拡張可能性（密度場以外の有効な変数、ダイナミクス、等）についても論じている。

第I部 新しい密度汎関数積分形式の開発

第I部の概要

本部に見られるのは、極めて形式的な式展開の詳細ばかりである。もちろん、その細かな式手続きの中にこそ、新奇性があるとも言える。ただしそのような言は、多くの場合、筆者の浅慮を露呈していることに留意すべきであろう。

そこでここでは、本部の独自性を3つに分けて概説する：(1) 方法論的に何が新しくて、(2) その結果、どのような成果が得られたのか。さらに、(3) 得られた形式にはどのような利点があるのか？-である。

方法— 本部では、従来の場の理論的手法¹とは異なる新しい方法を用いて、ハミルトニアン²の密度汎関数形 ($\mathcal{F}_i\{\rho\}$) を導出している。

もう少し詳述しよう：本部の主目的は、グランドポテンシャル Ω の位置座標積分表現（教科書表現）を、

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \exp[-\mathcal{F}_i\{\rho\} - \rho \cdot \tilde{J}] \quad (13)$$

のような密度汎関数積分表現へと変換することにある。ここで、外源 J と化学ポテンシャル μ を用いて、 $\tilde{J} = J - \mu$ と置いた。また、 $\rho \cdot \tilde{J} = \int d\mathbf{r} \rho \tilde{J}$ は、関数空間での内積である。新しい点は、2.2節に見られるような、キュムラント展開を利用した手続き（お決まりの場の理論的処方箋）を利用しない点にある。

具体的には、以下の通りである：あらゆる位置座標積分表現は、形式的に、密度場と補助ポテンシャル場 ψ の2変数積分表現へと、**精確に**、書き直すことができる：

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \int D\psi \exp[-\mathcal{F}_i\{\rho, \psi\} - \rho \cdot \tilde{J}]. \quad (14)$$

従って、ハミルトニアン²の密度汎関数形を導出するということは、

$$e^{-\mathcal{F}_i\{\rho\}} = \int D\psi \exp[-\mathcal{F}_i\{\rho, \psi\}] \quad (15)$$

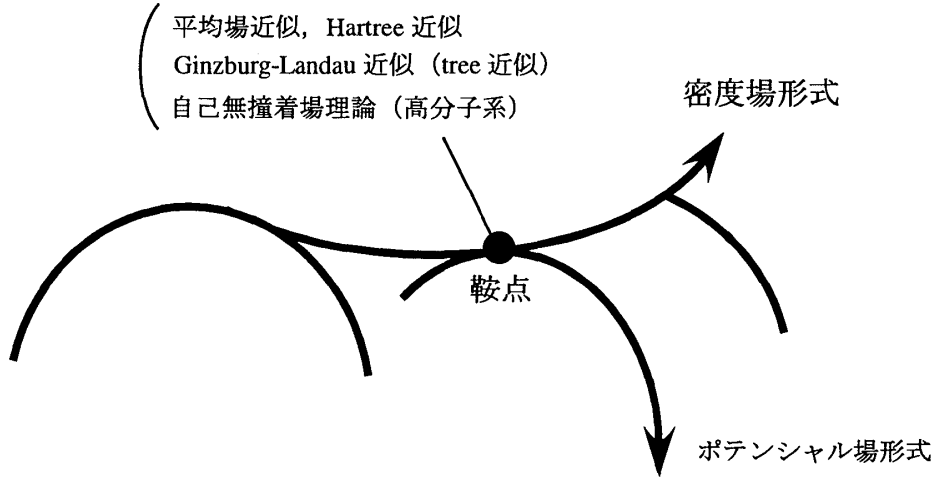
を計算することと同義である。上式の見積もりにガウス近似を用いる。この点は、2.2節に見られるような従来形式と類似していて、さほど新しくはない。真の新奇性は、exp を含む停留方程式、

$$\left. \frac{\delta \mathcal{F}_i\{\rho, \psi\}}{\delta \psi} \right|_{\psi^*} = 0, \quad (16)$$

¹ここでは、ポテンシャル場を用いた sine-Gordon 形式、あるいは、キュムラント展開による摂動論を指す。文献 [4, 9, 10] を参照。

を、指数部の級数展開をせずに解いている点にある。

上記手続きを図式化したのが、下図である。



図I-1：汎関数積分形式の全体像

成果— 本部では、上記方法を適用した結果、4種類の新しいハミルトニアン $\mathcal{F}_i\{\rho\}$ ($i = B, D, Ph, Pd$) 表現が得られている。

まず第1章では、密度汎関数理論の経路積分形式を2種類導出している。一つは、裸のポテンシャル (bare potential) による表現で、

$$\boxed{\text{形式 B}} \quad \mathcal{F}_B\{\rho\} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}) \quad (17)$$

と与えられる。一方、直接相関関数による表現は、上式ほど単純ではない。一般には、第1章の冒頭で導入される Hohenberg-Kohn 自由エネルギー $F_{HK}\{\rho\}$ を用いて、

$$\boxed{\text{形式 D}} \quad \mathcal{F}_D\{\rho\} = F_{HK}\{\rho\} + \Psi\{\rho\} \quad (18)$$

と表される。ここで、 $\Psi\{\rho\}$ は、補助ポテンシャル場の停留経路周りでの揺らぎの寄与を表す。この表現は、一様密度 $\bar{\rho}$ の周りで展開すると、

$$\mathcal{F}_{HK} + \rho \cdot \tilde{J} = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Delta\rho(\mathbf{r}) C^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \bar{\rho}) \Delta\rho(\mathbf{r}') + \Delta\rho \cdot \tilde{J} + \bar{\rho} \text{からの寄与} \quad (19)$$

のように直接相関関数 (direct correlation function) $C^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ で記述されることから、形式 D と呼んでいる ($\Delta\rho = \rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho}$)。

さらに第2章で、内部自由度をもつ分子への拡張例として、高分子を取り上げている。一種類のモノマーから成る homopolymer 系について考えた後に、diblock copolymer 溶液の表現も得ている。ただいずれの場合も、裸のポテンシャル表現であるという点で、形式 B と同種のものである。

る。まず homopolymer 系は、重合度 n を用いて、

$$\boxed{\text{形式 Ph}} \quad \mathcal{F}_{Ph}\{\rho\} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \\ + \int d\mathbf{r} \frac{\rho}{n} \ln \frac{\rho}{n} - \frac{\rho}{n} + C \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} + \Delta \mathcal{F}_{Ph} \quad (20)$$

と表される。係数 C は、Debye 関数の近似の仕方で、 $1/24$ と $1/36$ のどちらかが選ばれる。また、 $\Delta \mathcal{F}_{Ph}$ は、上式のような Lifshitz-de Gennes タイプの汎関数形 [11, 12] に対する補正項である。フォーマルには、この Lifshitz-de Gennes により提唱されてきた汎関数形の正当化、及び、それに対する補正項の導出が、homopolymer 系の成果である。一方、A モノマーと B モノマーの共重合体である diblock copolymer 溶液の場合には、さらに長距離相互作用（最終項）の寄与が付け加わって、

$$\boxed{\text{形式 Pd}} \quad \mathcal{F}_{Pd}\{\rho_s, \rho_m, \eta\} = \mathcal{F}_B\{\rho_s\} + \mathcal{F}_{Ph}\{\rho_m\} + \frac{1}{24} |\nabla \eta|^2 \left| \nabla \frac{\eta}{\rho_m} \right|^2 \\ + \frac{18}{n^2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \eta(\mathbf{r}) \mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\eta(\mathbf{r}')}{\rho_m(\mathbf{r}')} \quad (21)$$

と書ける。ここで、 ρ_s = 溶媒分子濃度、 ρ_m = A, B モノマー濃度の和、 η = A, B モノマー濃度の差である。また、長距離相互作用エネルギーを表す右辺最終項の $\mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ は、

$$\nabla^2 \mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (22)$$

を満たすグリーン関数である。従来形式とは違って、 η （モノマー濃度の差）の寄与（右辺最後の 2 項）が ρ_m （ \propto 高分子濃度）と密接に関連している点に注意されたい。

利点— 裸のポテンシャル表現（形式 B, Ph, Pd）の特徴は、対数形の並進エントロピーが、顕にハミルトニアンに入っている点にある。これは、下記の点で都合が良い：

- “鞍点方程式=化学平衡条件”の成立；形式 B を考えよう。指数の肩の汎関数微分を 0 と置いた式（鞍点方程式）は、化学平衡条件に他ならない。従って、構成分子が空間局在しているような系 [相分離、吸着、ミセル系、非対称性電解質（第 3 章を参照）、等] の記述に適している。
- “平均場”と“揺らぎ”の統一的取り扱い；“平均場”と“揺らぎ”の取り扱いは、別枠組みで行うのが通例である。ところが今の場合、上述のように、鞍点方程式が正しい平均場解を与えることから、“平均場”と“揺らぎ”を統一的に考慮できる²。その結果、例えば、状態方程式への揺らぎの影響を見積もることが可能となる。

高分子系の場合、これらの利点に加えてさらに、下記のような特質が有用であると思われる：

- **形式 Ph**：上式では近似表現しか書いていないが、第 2 章で見られるように、形式 Ph の元式は、従来の枠組み（Lifshitz-de Gennes 形式や Edwards 流-自己無撞着場理論）を包含し

²sine-Gordon 形式も可能だが、密度場の記述には向いていない。”序論”を参照。

た一般表現となっている。従って、例えば、あらゆる界面プロファイルに対して適用可能である³。

- **形式 Pd**：本形式では、共重合体の連結性に起因した長距離相互作用エネルギーが、 η だけでなく、 ρ_m の逆数にも依存している。その結果、急峻な界面で隔てられて相分離をしているとき、場所に依らず $\eta/\rho_m \equiv \pm 1$ となってしまう。このような、長距離相互作用エネルギーの従来知られていない非自明な特質が、共重合体系のミクロ相分離挙動にどのような影響を与えるか調べることは、興味深い。

一方、直接相関関数による表現（形式 D）は、以下のような、従来形式にはない長所がある：

- **Hubbard-Schofield 形式との比較**：形式 D は、ハミルトニアンが直接相関関数を含んだ表現なので、短距離相互作用に関する液体論の膨大な蓄積をインプットした上で、汎関数積分が実行可能である。このインプット性はもちろん利点だが、それだけなら、“序論”で紹介した Hubbard-Schofield 形式 [7] も同様の長所を有している。本形式固有の特質は、従来は構成上必要不可欠だった、インプットすべき参照系（多くの場合、剛体球系）が不用であるという点にある。従って、剛体球系自体に対しても本形式は適用できる。その結果、従来行われていなかった、剛体球系への揺らぎ効果について新たな知見を得ることが可能となるのである（詳細は、第 4 章を参照）。

また、従来の密度汎関数理論との違いは、以下のように図式化される：

$$\begin{aligned} e^{-\Omega\{\tilde{J}\}} &= \int_{sp} D\rho e^{-F_{HK}\{\rho\}-\rho\cdot\tilde{J}} \quad [\text{従来の密度汎関数理論}] \\ &\rightarrow \int D\rho e^{-F_{HK}\{\rho\}-\rho\cdot\tilde{J}-\Psi\{\rho\}} \quad [\text{形式 D}]. \end{aligned} \quad (23)$$

ここで \int_{sp} は、停留経路のみの寄与を選択する操作を表している。すなわち上式は、密度汎関数理論が、余剰項 $\Psi\{\rho\}$ を加えることで、Legendre 変換表現から経路積分表現へと書き換え可能であることを示している。この表現変換の利点は、明かに、揺らぎ効果を系統的に考慮できる点にある。ただし、事情はそう単純ではない：

- **密度汎関数理論との比較**：従来の密度汎関数理論 [13] は、それ自体、厳密な形式である⁴。従って、形式 D のような書き換えが、実質的新しさをもたらさない可能性もある。少なくとも、直接相関関数表現の 2 体相互作用エネルギー項 [式 (19) の右辺第 1 項] を密度場に関してガウス積分しても、その寄与は、余剰項 Ψ と相殺して残らない。これが、Legendre 変換表現と経路積分表記の等価性に由来した制約である。ただ、変分原理によって基礎付けられる従来の密度汎関数理論に、形式 D が新たな視点を与えていることも事実であろう。例えば、形式 D のハミルトニアンの停留方程式は、従来の密度汎関数とは異なる準安定密度を与える。この特質の有用性を示すために、第 4 章では、剛体球ガラス系への形式 D の適用が行われる。

³相分離用語で言えば、Weak Segregation Limit (WSL) から Strong Segregation Limit (SSL) まで。

⁴停留経路のみを考えている上記表現が誤解を招かないよう、念のため。

第1章 密度汎関数理論の経路積分形式 (I部前半)

1.1 Hohenberg-Kohn (HK) 自由エネルギー [13]

本節では、密度汎関数理論 [13] において本質的な役割を果たしている、Hohenberg-Kohn (HK) 自由エネルギー¹を導入する。

HK 自由エネルギーは、ヘルムホルツ自由エネルギーの自然な拡張である。このことを理解するために、まず、ヘルムホルツ自由エネルギーのグランドポテンシャルを用いた定義について復習しておこう。

グランドポテンシャルの位置座標積分表現は、以下の通りである。簡単のため、1成分の古典粒子系を考える。この粒子達が、外場 $J(\mathbf{r})$ および化学ポテンシャル μ のもとで、2体ポテンシャル $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ で相互作用しているとき、グランドポテンシャル Ω は、大分配関数 Ξ を用いて以下のように書ける²：

$$\exp[-\Omega\{\tilde{J}\}] = \Xi = \text{Tr}_{\text{cl}} \exp[-(H_N - \mu N)]. \quad (1.1)$$

ここで、グランドポテンシャルが、外場 J と化学ポテンシャル μ の差 $\tilde{J} = J - \mu$ の汎関数であることを強調するため、 $\Omega\{\tilde{J}\}$ と書いた。また、古典系のトレース Tr_{cl} とハミルトニアン H_N は、密度演算子 $\hat{\rho}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ を用いて、

$$\text{Tr}_{\text{cl}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N, \quad (1.2)$$

$$H_N\{\hat{\rho}\} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \hat{\rho}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\rho}(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}) J(\mathbf{r}), \quad (1.3)$$

と与えられる。

良く知られているように、ヘルムホルツ自由エネルギー F は、グランドポテンシャルと Legendre 変換で関係づけられる：

$$F = \Omega + \mu \bar{N}, \quad (1.4)$$

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \quad (1.5)$$

HK 自由エネルギー F_{HK} は、この変換における平均粒子数 \bar{N} を、平均密度 $\varphi(\mathbf{r})$ に置き換えることにより、定義される：

$$F_{HK}\{\varphi\} = \Omega\{\tilde{J}\} - \tilde{J} \cdot \varphi, \quad (1.6)$$

¹この Hohenberg-Kohn という名前は、電子多体系における密度汎関数理論の創始者らの名前にちなんでいる。

²簡単のため、全てのポテンシャル量は、 $k_B T$ で規格化されているものとする。また、運動量積分に起因する de Broglie 波長も 1 と置く。

略記 $J \cdot \varphi$ は、 $\int d\mathbf{r} J(\mathbf{r}) \cdot \varphi(\mathbf{r})$ を表している。また $\varphi(\mathbf{r})$ は、 $\hat{\rho}$ の平均値で、外源 \tilde{J} を用いて

$$\varphi(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{\delta \Omega}{\delta \tilde{J}(\mathbf{r})}, \quad (1.7)$$

と与えられる。

最後に、Legendre 変換の常として、(1.6) に双対な関係式、

$$\frac{\delta F_{HK}}{\delta \varphi(\mathbf{r})} = -\tilde{J}(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

が厳密に成立していることを指摘しておく。上式は、実効ポテンシャル $C^{(1)}(\mathbf{r}; \{\varphi\})$ (章末”用語”を参照) を用いて、下記の自己無撞着方程式へと書き直される：

$$\varphi(\mathbf{r}) = \exp[C^{(1)}(\mathbf{r}; \{\varphi\}) - \tilde{J}(\mathbf{r})]. \quad (1.9)$$

1.2 方針

HK 自由エネルギーの定義式 (1.6) から予想されるように、もし、グラントポテンシャルが密度場による経路積分形式 (密度汎関数積分形式) で表現されるならば、密度汎関数理論は場の理論的枠組みで再構築可能となる。そこで次節以降では、グラントポテンシャルの位置座標積分表示を密度汎関数積分形式に書き直すことを目指す。

その表現法としては、2 種類考える。すなわち、裸の相互作用ポテンシャルによる表現 (形式 B) と直接相関関数 (章末”用語”を参照) による表現 (形式 D) である³。後述するように、どちらの形式がより適切かは、対象とする系に依る。

以下で導出される種々の形式は、全て、下記のような、密度汎関数積分の形式的導入から出発している。すなわち、デルタ関数を用いることで、グラントポテンシャルの位置座標積分表示 (1.1) に、密度汎関数積分を挿入する：

$$e^{-\Omega} = \text{Tr}_{\text{cl}} \int D\rho \exp[-(H_N - \mu N)] \prod_{\{\mathbf{r}\}} \delta[\rho(\mathbf{r}) - \hat{\rho}(\mathbf{r})]. \quad (1.10)$$

ここで注意したいのは、デルタ関数のお陰で、ハミルトニアン H_N は、 $\{\rho\}$ と $\{\hat{\rho}\}$ のどちらの汎関数と見ることが可能であるという点である。実際、密度汎関数積分を先に行えば、いずれの場合も、位置座標積分表示 (1.1) に帰着する。

一方、密度汎関数積分を得るためには、先にトレース Tr_{cl} を実行しなくてはならない。この場合には、 H_N を何の汎関数とみなすかによって、得られる表現が変わってくるのである。以下で見るように、形式 B は H_N を $\{\rho\}$ の、形式 D は H_N を $\{\hat{\rho}\}$ の汎関数とみなすことにより得られるのである。

³B、D は、それぞれ、”bare interaction”と”direct correlation function”の頭文字である

いずれの場合にせよ、デルタ関数をフーリエ変換表示することにより、密度場に双対なポテンシャル場を導入しておく：

$$e^{-\Omega} = \text{Tr}_{\text{cl}} \int D\rho \int D\psi \exp [-(H_N - \mu N) + i\psi \cdot (\rho - \hat{\rho})]. \quad (1.11)$$

上式からわかるように、密度汎関数積分形式を得るために考えるべきことは、密度場を固定した上で、いかにして Tr_{cl} (位置座標積分) とポテンシャル場積分を先に実行するかという点にある。

その具体的方法を、以下で述べる。

1.3 裸の相互作用ポテンシャルによる表現 (形式 B) [14]

1.3.1 グランドポテンシャルの経路積分形式

形式 B では、ハミルトニアン H_N を $\{\rho\}$ の汎関数とみなす。

このとき、式 (1.11) は、

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \int D\psi \exp [-H_N\{\rho\} + i\psi \cdot \rho] \times \text{Tr}_{\text{cl}} \exp [\mu N - i \sum_{i=1}^N \psi(\mathbf{r}_i)] \quad (1.12)$$

となる。 Tr_{cl} 部分は、相互作用のない、外場 $\{i\psi\}$ の下での自由粒子に関する積分へと簡単化されている。従ってさらに、

$$\text{Tr}_{\text{cl}} \exp [\mu N - i \sum_{i=1}^N \psi(\mathbf{r}_i)] = \exp \left[\int d\mathbf{r} e^{\mu - i\psi(\mathbf{r})} \right] \quad (1.13)$$

と書き直される。以上より、結局、グランドポテンシャルの位置座標積分表示は、下記のような汎関数積分表示に変換される：

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \int D\psi \exp \left[- \left(H_N\{\rho\} - \int d\mathbf{r} i\rho\psi - e^{\mu - i\psi(\mathbf{r})} \right) \right]. \quad (1.14)$$

式 (1.14) の指数の肩は、密度に関する二次式なので、ガウス積分により、厳密に密度場の自由度を消し去ることが可能である。実際そのようにして、ポテンシャル場汎関数積分形式である sine-Gordon 理論、等の微視的導出は行われてきた (“序論” を参照) [4]。注意すべきなのは、この方向性での導出過程には、近似が介在しないという点である。そのような厳密性が、ポテンシャル場以外の表現形式の十分な発展を阻害してきたように思われる。

しかしながら、近年の Seiberg-Witten 理論の成功を挙げるまでもなく、双対場 (今の場合、密度場) 表現は、ポテンシャル場形式にはない、豊かな実りをもたらすはずである。第 II 部で行う具体的諸問題への適用においても、その一端は実証されている。そこで本論文では、ポテンシャル場自由度を、ガウス “近似” レベルで先に消し去る。

まず、補助ポテンシャル場 ψ に関する停留解を求めよう。式 (1.14) の指数の肩に関する停留方程式は、

$$\left. \frac{\delta}{\delta\psi} \left[H_N\{\rho\} - \int d\mathbf{r} i\rho\psi - e^{\mu-i\psi(\mathbf{r})} \right] \right|_{\{\psi\}=\{\psi_{sp}\}} = -i \left(\rho - e^{\mu-i\psi_{sp}(\mathbf{r})} \right) = 0, \quad (1.15)$$

なので、容易に、

$$\begin{aligned} H_N\{\rho\} - \int d\mathbf{r} i\rho\psi_{sp} - e^{\mu-i\psi_{sp}(\mathbf{r})} \\ = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [J(\mathbf{r}) - \mu] + \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.16)$$

となることがわかる。

一方、停留経路の周りでの揺らぎの寄与 $\Delta H\{\rho\}$ は、2 次までのオーダーで、

$$\Delta H\{\rho\} = \int d\mathbf{r} \frac{\rho}{2} (\Delta\psi)^2 \quad (1.17)$$

である。ここで、 $\Delta\psi = \psi - \psi_{sp}$ と置いた。この項のポテンシャル場に関するガウス積分は、離散化することで実空間上で実行可能である。実行後、再び連続極限を取ると、

$$\int D\rho e^{-\Delta H\{\rho\}} = \exp \left[- \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{2a^3} \int \ln(\rho_d a^3) \right] \quad (1.18)$$

となる。ここで、格子定数 a は平均粒子数 N と系の体積 V を用いて $a = V/\bar{N}$ と表され、離散密度場 ρ_d は、Kronecker のデルタ記号を用いて、

$$\rho_d = \frac{1}{a^3} \sum_{i=1}^N \delta_{di} \quad (1.19)$$

と与えられている。一見すると、(1.18) 右辺における指数の肩は、Lee-Yang タイプの非自明な寄与である [9] が、今の場合、一様密度 $\rho_0 a^3 = \bar{N} a^3 / V = 1$ の周りで対数項を展開すると、

$$\begin{aligned} \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{a^3} \ln(\rho_d a^3) &= \frac{1}{a^3} \ln \left[\rho_0 a^3 + \frac{(\rho_d - \rho_0) a^3}{\rho_0 a^3} \right] \\ &= \lim_{a \rightarrow 0} \rho_d - \rho_0 = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0 \end{aligned} \quad (1.20)$$

となるので、結局、粒子数揺らぎの半分に帰着する：

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{2a^3} \int \ln(\rho_d a^3) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - \rho_0 = 0.5(N - \bar{N}). \quad (1.21)$$

従って、熱力学的極限においては、揺らぎの寄与 ΔH は無視できる。

以上より、式 (1.14) の指数の肩は、停留経路のポテンシャル場を用いた式 (1.16) に帰着して、

$$\begin{aligned} e^{-\Omega} &= \int D\rho \exp \left[-\mathcal{F}_B\{\rho\} - \rho \cdot \tilde{J} \right] \\ \mathcal{F}_B\{\rho\} &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.22)$$

と与えられることがわかった。ただし、先ほどと同様、 $\tilde{J} = J - \mu$ と置いている。

式 (1.22) が、形式 B におけるグランドポテンシャルの最終表現である。注目すべきなのは、 $\mathcal{F}_B\{\rho\}$ が、平均場近似の変分法的議論 [15] において導入される、自由エネルギーの密度汎関数表現と同形であるという点である（章末“用語”を参照）。そういった意味で、形式 B (1.22) は直観的に自明な表現である [16]：あらゆる密度場経路に関して、自由エネルギーのボルツマン因子を足し合わせたものが、大分配関数に等しいということを表している。

従って、形式 B を用いることにより、密度場に関して、平均場解とその周りでの揺らぎを統一的に取り扱うことが可能となる。これが、均一系の一様に塗りつぶされた密度周りでの揺らぎしか原理的に考慮できない Ginzburg-Landau（べき級数展開）形式とは異なる点である。特に、相分離、等のように、平均場解の密度プロファイルが大きく空間変調しているとき、このような枠組みは有効である。

1.3.2 HK 自由エネルギーの場の理論的表式

今述べた形式 B の特質は、HK 自由エネルギーとして書き下したとき、より明らかとなる。

まず外場 \tilde{J} を、実在場 \tilde{J}_r と摂動展開のための指標場 J_s とに分けよう：

$$\tilde{J} = \tilde{J}_r + J_s = J_r - \mu + J_s. \quad (1.23)$$

指標場 J_s のないときの鞍部点方程式 $\delta\mathcal{F}_B/\delta\rho = -\tilde{J}_r$ が、平均場解、

$$\rho_m(\mathbf{r}) = \exp \left\{ - \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_m(\mathbf{r}') + \tilde{J}_r \right\}, \quad (1.24)$$

を与えることを確認しておこう。 $\mathcal{F}_B\{\rho\}$ の対数項を、この平均場密度 ρ_m の周りで展開すると、

$$e^{-\Omega} = e^{-\mathcal{F}_B\{\rho_m\}} \int D\tilde{\rho} \exp\{-(\Delta\mathcal{F}_B + \tilde{\rho} \cdot J_s)\} \quad (1.25)$$

$$\Delta\mathcal{F}_B\{\tilde{\rho}\} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{2} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \left[V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{\delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}']}{\rho_m(\mathbf{r})} \right] \tilde{\rho}(\mathbf{r}') + S(\tilde{\rho}), \quad (1.26)$$

となる。ここで、 $\tilde{\rho} = \rho - \rho_m$ で、 $S(\tilde{\rho})$ は対数項の展開による 3 次以上の項を表す。

式 (1.25, 1.26) のハミルトニアンは、従来形式にはない、いくつかの特徴がある：

- $\Delta\mathcal{F}_B$ の $\tilde{\rho}$ に関する 2 次の項は、位置依存した係数 $1/\rho_m(\mathbf{r})$ を含んでいる。この効果は、空間変調した系の揺らぎを考えると、重要となる。
- $\Delta\mathcal{F}_B$ の高次項 $S(\tilde{\rho})$ は、エネルギーではなくエントロピーに起因した項である。すなわち形式 B は、1 成分系の巨視的振る舞いには、熱揺らぎに伴うエントロピー変化が重要な役割を果たしていることをあからさまに示している。
- 外場 \tilde{J} が、指標場 J_s になっている。これが、 J_s を予め分離して実在の平均場解を考えることの、形式的側面からの理由である。もしそうしないと、摂動展開するときに必要な、指標場（外源） J_s が残ってくれないのである。

特に興味深いのが、最初の特質である。例えば、この項のおかげで、Debye-Hückel 方程式の Fisher 等による先験的拡張 [17] について、その妥当性を議論することが可能となる [18]。本節では、しかしながら、もっと単純化された系のみについて考えることにする。すなわち、長距離性の相互作用が存在せず、系がマクロドメインのみの集合から成る場合を考える。1 成分系の典型例としては、気液共存系が挙げられる。

このとき、界面エネルギーを無視すれば、 $\Delta \mathcal{F}_B$ はそれぞれのドメインからの寄与の総和である。ある s-domain ($s = A, B, \dots$) での体積、平均場濃度を、それぞれ、 V_s 、 $\bar{\rho}_m^s$ と置く。ここで、overbar はドメイン内での濃度一定性を強調するために付けた。以上の準備により、(1.26) の汎関数積分は、摂動計算の常套手続きに従って行える。すなわち、フーリエ変換密度 $\bar{\rho}^s(\mathbf{k})$ を用いて、

$$\int D\tilde{\rho} \exp(-\Delta \mathcal{F}_B) = \prod_{s=A, \dots} C \exp \left(\frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta \bar{\rho}^s} \Delta_F^s \frac{\delta}{\delta \rho^s} \right) \exp \left[-\frac{v_s}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \{ S(\bar{\rho}^s) + \bar{\rho}^s J_s \} \right] \Big|_{\bar{\rho}^s=0}, \quad (1.27)$$

と書き直される (v_s : s ドメインの体積)。ここで、 C は J に依存しない外場であり、ファイマンプロパゲータ Δ_F^s は、短距離相互作用の波数空間上での展開式 $V = v_0 + v_2 \mathbf{k}^2$ を用いて、 $(\Delta_F^s)^{-1} = v_0 + (1/\bar{\rho}_m^s) + v_2 \mathbf{k}^2$ と書けるものとする。

表現 (1.27) が得られたということは、ファイマングラフを用いた摂動計算の準備が整ったことを意味する。このとき便利なのが、HK 自由エネルギーである。なぜなら、定義式 (1.6) より、HK 自由エネルギーは 1 粒子既約な頂点関数 $\Gamma^{(n)}$ の生成密度汎関数となるからである [9, 10]。すなわち、 $\Delta \varphi^s = \varphi - \bar{\rho}_m^s$ と置くと、HK 自由エネルギーは、

$$F_{HK} = \sum_{s=A, \dots} F_{MF}^s + \Delta F_{HK}^s \quad (1.28)$$

$$F_{MF}^s = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{2} \bar{\rho}_m^s(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \bar{\rho}_m^s(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} \bar{\rho}_m^s \ln \bar{\rho}_m^s - \bar{\rho}_m^s \quad (1.29)$$

$$\Delta F_{HK}^s = \sum_{n \geq 2} \frac{1}{n!} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \Gamma^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \bar{\rho}_m^s) \Delta \varphi^s(\mathbf{r}_1) \cdots \Delta \varphi^s(\mathbf{r}_n) \quad (1.30)$$

と与えられる。ここで再び注意を喚起したいのは、HK 自由エネルギーが、正しい平均場の自由エネルギー F_{MF}^s を自ら与えている点である。これが、平均場の寄与を別枠組みから見積もっていた従来の形式と異なる点である。形式 B の、このような枠組みとしての優位性は、平均場解の空間変調が今考えた場合よりもより緩やかな場合に⁴、際立ってくるはずである。

1.3.3 従来の密度汎関数理論における HK 自由エネルギー表式との比較

出発点において、すでに、従来の密度汎関数理論と我々の経路積分形式は異なる：我々の形式においては、オフセット部分が平均場自由エネルギーであるのに対し、従来の理論では、HK 自由

⁴相分離用語で言えば、strong segregation limit と weakly segregation limit の中間域を指す。例えば、密度場が、十分な振幅で緩やかに（長波長で）正弦波的に空間変調している場合を考えよう。従来形式では難しいこのような中間域の取り扱いが、形式 B を用いれば可能となる [18]。

エネルギー F_{HK} における、理想気体の自由エネルギー F_{HK}^{id} と同じ汎関数形の寄与を予め分離して考えている。すなわち、従来の密度汎関数理論では、相互作用による剰余部分 ΔF_{HK} を、

$$\begin{aligned}\Delta F_{HK}\{\varphi\} &= F_{HK}\{\varphi\} - F_{HK}^{id}\{\varphi\} \\ &= F_{HK}\{\varphi\} - \left[\int d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r}) \ln \varphi(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}) \right]\end{aligned}\quad (1.31)$$

と置いている。このように、両者は全く異なるタイプの理論形式であるが、以下に示すように、いくつかの場合において、等価性が示される。

まず相互作用のない場合、上記 2 つは完全に同一の結果を与える。はじめに、従来の密度汎関数理論の立場から考える。この場合、 $\Delta F_{HK} = 0$ のため、厳密表式が与えられる（章末”用語”を参照）：

$$\begin{aligned}F_{HK} &= \int d\mathbf{r} \varphi_0(\mathbf{r}) \ln \varphi_0(\mathbf{r}) - \varphi_0(\mathbf{r}), \\ \varphi_0 &= \exp(-\tilde{J}).\end{aligned}\quad (1.32)$$

一方、我々の形式の場合、平均場自由エネルギーが式 (1.32) で与えられる。従って、同一性を示すには、相互作用のない場合、揺らぎの寄与が無視できることを確認さえすれば良い。この確認は、容易である。すなわち、平均場周りでハミルトニアン \mathcal{F}_B (1.22) を展開すると、剰余部分 $\Delta \mathcal{F}_B$ が、

$$\Delta \mathcal{F}_B = \int d\mathbf{r} \frac{\Delta \rho^2}{2\varphi_0} + O(\Delta \rho^3), \quad (1.33)$$

と与えられるため、前出 ΔH の見積もりと同様の議論により、この剰余ハミルトニアンのガウス積分の寄与は無視されるのである。

一方、相互作用が存在する場合、2 形式の一般的比較は難しい。そこでここでは、我々の表式 (1.30) と似ている Ramakrishnan-Yussouff (RY) 近似 [19] を取り上げる。この近似によれば、ある A-domain における HK 自由エネルギー ΔF_{HK}^A は、

$$\Delta F_{HK}^A = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{2} \left(-C^{(2)} + \frac{\delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}']}{\bar{\rho}_m^A} \right) \Delta \varphi^A(\mathbf{r}) \Delta \varphi^A(\mathbf{r}') + \dots \quad (1.34)$$

で与えられる。また、我々の表式 (1.30) は、tree 近似 (Ginzburg-Landau 近似) において、

$$\Delta F_{HK}^A = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{2} \left(V + \frac{\delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}']}{\bar{\rho}_m^A} \right) \Delta \varphi^A(\mathbf{r}) \Delta \varphi^A(\mathbf{r}') + \dots \quad (1.35)$$

である。

これらの第一近似のもとで、ようやく、類似表現が得られる。もっとも、(1.34) と (1.35) の比較から得られる結論は、従来の知見の再確認に過ぎない。すなわち、両式は、mean spherical approximation (MSA) の下で、 $-C^{(2)} = V$ と置いたとき、完全に一致するわけだが、このようなガウス近似と MSA の等価性は、従来より指摘されている事柄である [20]。

ただ、以上の比較は、我々の形式の利点を明らかにする上で、意味がある。本節の締めくくりとして、これについて言及する。

従来の密度汎関数理論の場合、系の揺らぎ・相関情報は、RY 近似を用いようが用いまいが、直接相関関数 $C^{(2)}$ に含まれていることを思い出そう。従って、RY レベルで MSA を越えたい場合、より精度の良い直接相関関数をインプットしなくてはならない。この従来の密度汎関数理論のインプット機能というのは、実際の計算では便利であるが、物理的透明性に欠けるという欠点がある。例えば、MSA でない近似で求めた直接相関関数を用いる場合、その結果さらに、どのような揺らぎ・相関が考慮されているのかが明白ではないのである。

一方、我々の形式の場合、場の理論的処方箋に従って、システムティックに、表式 (1.35) の近似を越えていくことができる：より、高次のループグラフを考慮しさえすれば良いのである。このような、密度汎関数理論にはない、計算方針の一貫性、すなわち、物理的透明性が、我々の形式の利点である。

1.4 直接相関関数による表現（形式 D）

形式 B は、表現としては魅力的だが、粒径程度のスケールで働く相互作用（短距離相互作用）の正確な取り扱いには向いていない⁵。例えば、剛体ポテンシャルを取り扱う場合、裸の相互作用ポテンシャル $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を用いた表現である形式 B は、役に立たない。

一方、短距離相互作用している粒子間の相関関数に関しては、単純液体論と呼ばれる分野において、膨大な計算機実験・解析計算が行われている。従って、これら液体論における従来の蓄積をインプットできるような理論形式を構成できれば、短距離相互作用の精密な考慮ができることとなる。この種の枠組みの代表例が、密度汎関数理論である。

そこで本節では、従来の密度汎関数理論形式を利用した、経路積分法の開発を行う。その結果、以下で見るように、ハミルトニアンが、裸のポテンシャルではなく直接相関関数（direct correlation function、章末”用語”を参照）で表現されることとなる。

1.4.1 グランドポテンシャルの経路積分形式

前節の形式 B では、ハミルトニアン H_N を $\{\rho\}$ の汎関数とみなした。一方、本節で導出する形式 D では、ハミルトニアン H_N を $\{\hat{\rho}\}$ の汎関数とみなす。

このとき、式 (1.11) は、

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \int D\psi \exp \left[\int d\mathbf{r} i\rho(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \right] \times \text{Tr}_{\text{cl}} \exp \left[- \left(H_N\{\hat{\rho}\} + i \sum_{i=1}^N \psi(\mathbf{r}_i) - \mu N \right) \right] \quad (1.36)$$

となる。Tr_{cl} 部分は、式 (1.1) と見比べればわかるように、外場 $\bar{J} + i\psi$ の汎関数としてのグラン

⁵粗視化の観点からの議論に依れば、補正項も必要である [5]。この寄与は、(1.18) で粒径 a が有限の場合に対応している。

ドポテンシャルである：

$$\exp[-\Omega\{\tilde{J} + i\psi\}] = \text{Tr}_{\text{cl}} \exp \left[- \left(H_N\{\hat{\rho}\} + i \sum_{i=1}^N \psi(\mathbf{r}_i) - \mu N \right) \right] \quad (1.37)$$

従って、形式 E の出発式は、

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \int D\psi \exp \left[-\Omega\{\tilde{J} + i\psi\} + \int d\mathbf{r} i\rho(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \right] \quad (1.38)$$

と与えられる。今欲しいのは密度場のみの表現なので、形式 B と同様の方針で、上式のポテンシャル場 $\{\psi\}$ を先に消し去る。

まず、停留解を求めよう。(1.38) 式右辺の指数の肩に関する停留方程式は、

$$i\rho(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta\Omega}{\delta\psi(\mathbf{r})} \right|_{\{\psi\}=\{\psi_{sp}\}} \quad (1.39)$$

である。一方、式 (1.7) からわかるように、グランドポテンシャルの補助ポテンシャル場 $\{\psi\}$ に関する汎関数微分は、外場 $\tilde{J} + i\psi$ の下での平均粒子密度 $\{\varphi\}$ と関連付けられる：

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\psi(\mathbf{r})} = i \frac{\delta\Omega}{\delta(\tilde{J} + i\psi)} = i\varphi(\mathbf{r}). \quad (1.40)$$

すなわち、停留方程式 (1.39) は、“ $\{\varphi\}$ が任意の密度場 $\{\rho\}$ に等しくなるように選んだ補助ポテンシャル場 $\{\psi_{sp}\}$ が停留経路解である。”—ということを意味しているのである。

この停留経路の周りで Taylor 展開すると、 $\Delta\psi = \psi - \psi_{sp}$ と置いたとき、

$$\begin{aligned} & -\Omega\{\tilde{J} + i\psi\} + \int d\mathbf{r} i\rho(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \\ &= -\Omega\{\tilde{J} + i\psi_{sp}\} + \int d\mathbf{r} i\rho(\mathbf{r})\psi_{sp}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \left(- \left. \frac{\delta\Omega}{\delta\psi} \right|_{\{\psi_{sp}\}} + i\rho \right) \Delta\psi(\mathbf{r}) \\ & \quad - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left. \frac{\delta^2\Omega}{\delta\psi(\mathbf{r})\delta\psi(\mathbf{r}')} \right|_{\{\psi_{sp}\}} \Delta\psi(\mathbf{r})\Delta\psi(\mathbf{r}') + \dots \end{aligned} \quad (1.41)$$

と書ける。 $\Delta\psi$ に関して一次の項は、停留方程式 (1.39) より消える。また、2 次の係数は、全相関関数 $h^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ と下記のように関連付けられる（章末 “用語” を参照）：

$$\begin{aligned} \left. \frac{\delta^2\Omega}{\delta\psi(\mathbf{r})\delta\psi(\mathbf{r}')} \right|_{\psi_{sp}} &= \langle (\hat{\rho}(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}))(\hat{\rho}(\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}')) \rangle \\ &= \rho(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')h^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (1.42)$$

形式 D では、上式の右辺第 2 項のような、non-local 項がある。従って、第 1 項のみであった形式 B の場合 [(1.17) を参照] と異なり、ガウス近似レベルの見積もりにおいても非自明な寄与が残ってしまう。そこで、とりあえず本節では、ポテンシャル場に関する鞍点経路以外の寄与を形式的に $\Psi\{\rho\}$ と置くことにする⁶。

⁶この寄与の具体的見積もりは、第 4 章で、実際の系への適用する際に行っている。

以上より、グラントポテンシャルは、相互作用に起因する実効ポテンシャル $C^{(1)}$ を用いて、

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \exp \left[-\mathcal{F}_D\{\rho\} - \rho \cdot \tilde{J} \right]$$

$$\mathcal{F}_D\{\rho\} = \Omega\{C^{(1)}\{\rho\} - \ln \rho\} + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}) C^{(1)}(\mathbf{r}; \{\rho\}) + \Psi\{\rho\}. \quad (1.43)$$

と与えられる。ここで、 $i\psi_{sp}$ と ρ が下記のような、自己無撞着方程式を満たすことを使った [(1.9) を参照] :

$$\rho(\mathbf{r}) = \exp [C^{(1)}(\rho) - \tilde{J} - i\psi_{sp}]. \quad (1.44)$$

そういうわけで、(1.43) において、 $\Omega\{\tilde{J} + i\psi_{sp}\} = \Omega\{C^{(1)}\{\rho\} - \ln \rho\}$ となっている。

しかし、上表現 (1.43) には、形式 B のような直観的自明性はない。さらに、ハミルトニアン自身にもグラントポテンシャルが入りこんでいる今の形のままでは、実用性もない。次節で見るように、形式 D の利点は、従来の密度汎関数理論との比較をすることではじめて、明らかとなるのである。

1.4.2 従来の密度汎関数理論との関連（直接相関関数による表現）

まず、式 (1.43) のハミルトニアン構造について理解しておこう。補助場 ψ を含む外場を、 $J_a = \tilde{J} + i\psi_{sp} = C^{(1)}\{\rho\} - \ln \rho$ と置くと、 \mathcal{F}_D は、

$$\mathcal{F}_D\{\rho\} = \Omega\{J_a\} - \rho \cdot J_a + \Psi\{\rho\},$$

$$\left. \frac{\delta \Omega}{\delta J} \right|_{\{J_a\}} = \rho \quad (1.45)$$

と書き直される。ここで、2 番目の式は、停留方程式 (1.39) と等価である。上式より、 $\mathcal{F}_D - \Psi\{\rho\}$ は、“任意の場 $\{\rho\}$ の汎関数としての HK 自由エネルギー” に他ならないということがわかる。すなわち、

$$\mathcal{F}_D\{\rho\} = F_{HK}\{\rho\} + \Psi\{\rho\} \quad (1.46)$$

である。

以上を、積分表現で書くと、下式のようになる：

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \exp \left[-(F_{HK}\{\rho\} + \rho \cdot \tilde{J}) - \Psi\{\rho\} \right]. \quad (1.47)$$

上式の指数の肩（ハミルトニアン）を一様密度 $\bar{\rho}$ の周りで展開すると、Ramakrishnan-Yussouff 近似の下で、

$$F_{HK} + \rho \cdot \tilde{J} = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Delta\rho(\mathbf{r}) C^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \bar{\rho}) \Delta\rho(\mathbf{r}') + \Delta\rho \cdot \tilde{J} + \bar{\rho} \text{からの寄与} \quad (1.48)$$

なので、ハミルトニアン \mathcal{F}_D は直接相関関数を含んだ表現になる。これが、形式 D と呼ばれる所以である。

(1.47) に戻って、下記の様な従来の密度汎関数理論の定義式 ((1.6)、Legendre 変換) と比較しよう：

$$e^{-\Omega} = \int_{sp} D\rho \exp \left[-F_{HK}\{\rho\} - \rho \cdot \tilde{J} \right] \quad (1.49)$$

ここで、 \int_{sp} は鞍部経路以外の寄与を無視する積分操作として定義した。(1.47) と (1.49) を見比べることで、形式 D の特質が見えてくる：余剰項 $\Psi\{\rho\}$ を加えることで、鞍点経路表現 (1.49) を経路積分形式 (1.47) に書きかえることが可能なのである。このような表現 (1.47) は、形式 B と違って、あからさまに新しい物理的描像を与えるわけではない。ただ、変分原理によって基礎付けられる従来の密度汎関数理論に、形式 D が新たな視点を与えていることも事実であろう。例えば、形式 D のハミルトニアン⁷の停留方程式は、従来の密度汎関数とは異なる準安定密度を与える。この特質の有用性を示すために、第 4 章では、剛体球ガラス系への形式 D の適用が行われる。

1.4.3 形式 D の一般的導出法

結論式 (1.47) を得た後でなら、以下のような、形式 D の一般的導出も可能である⁷。まず、グラントポテンシャル $\Omega\{\tilde{J}\}$ を形式的に以下のように表現する：

$$e^{-\Omega\{\tilde{J}\}} = \int D\tilde{\psi} \prod_{\{\mathbf{r}\}} \delta[\tilde{\psi}(\mathbf{r}) - \tilde{J}(\mathbf{r})] e^{-\Omega\{\tilde{\psi}\}} \quad (1.50)$$

さらに、デルタ関数を下記のようにフーリエ変換表示した上で、 $\tilde{\psi}$ に関してガウス近似する—これが道筋である：

$$e^{-\Omega\{\tilde{J}\}} = \int D\varphi D\tilde{\psi} \exp[-\Omega\{\tilde{\psi}\} + i\varphi \cdot \tilde{\psi} - i\varphi \cdot \tilde{J}]. \quad (1.51)$$

まず、 $\tilde{\psi}$ の停留経路を求よう。停留方程式、

$$\left. \frac{\delta\Omega}{\delta\tilde{\psi}} \right|_{\{\tilde{\psi}^*\}} = i\varphi \quad (1.52)$$

を満たす寄与は、(1.6) で定義した HK 自由エネルギーに他ならない：

$$F_{HK}\{i\varphi\} = \Omega\{\tilde{\psi}^*\} - i\varphi \cdot \tilde{\psi}^*. \quad (1.53)$$

従って、停留経路周りの揺らぎ $\Delta\psi = \psi - \psi^*$ の寄与を、先ほどと同様に、

$$e^{\Psi\{i\varphi\}} = \int D\Delta\tilde{\psi} \exp \left[-\sum_n \frac{1}{n!} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \frac{\delta^n \Omega\{\tilde{\psi}\}}{\delta\tilde{\psi}(\mathbf{r}_1) \cdots \delta\tilde{\psi}(\mathbf{r}_n)} \bigg|_{\tilde{\psi}^*} \Delta\tilde{\psi}(\mathbf{r}_1) \cdots \Delta\tilde{\psi}(\mathbf{r}_n) \right] \quad (1.54)$$

と置くと、結局、

$$e^{-\Omega\{\tilde{J}\}} = \int D\varphi \exp[-F_{HK}\{i\varphi\} - i\varphi \cdot \tilde{J} - \Psi\{i\varphi\}] \quad (1.55)$$

と書ける。 $i\varphi$ を ρ と読み替えれば、(1.47) である。

⁷この導出法は、Legendre 変換一般に適用できる。

1.5 導出上の注意点：積分路の変形

ポテンシャル場の積分路への注意が、形式 B と D のいずれの場合も必要である。原因は、停留解にある：これらの密度汎関数積分形式は、鞍点近似の下でポテンシャル場を消去することで導出されている。ところが、本来実数であるべきポテンシャル場の停留解は、実際には虚数である。このことは、種々の停留方程式 (1.15, 1.39, 1.52) から確認できる。すなわち、本章のこれまでの議論では、暗に、下図 1.1 のようにポテンシャル場の積分路が変形されていたのである。

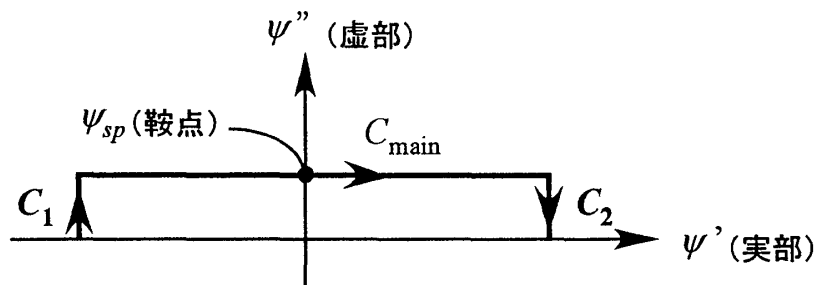


図 1.1: ポテンシャル場の積分路。

本節の目的は、図 1.1 の経路 C_1 と C_2 の寄与が無視できることを示すことにより、この変形を正当化することにある。そのために以下では、指数の肩がポテンシャル場に関する 2 次式になり得ることを、形式 B と D の場合に分けて指摘する。もし 2 次式であれば、

$$\exp [-\mathcal{O}(\psi^2)] \rightarrow 0 \quad \psi' \rightarrow \pm\infty \quad (1.56)$$

となり、経路 C_1 と C_2 が効かないのは自明である。ここでポテンシャル場 ψ を、実部と虚部に $\psi = \psi' + i\psi''$ のように分けた。

形式 B— (1.14) 式の指数の肩は密度に関する 2 次式なので、密度場をガウス積分してしまえば容易に

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \int D\psi \exp \left[-\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi(\mathbf{r}) V^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') + e^{\mu - i\psi(\mathbf{r})} \right] \quad (1.57)$$

が得られる。ここで、 V^{-1} は $\int d2 V(1-2) V^{-1}(2-3) = \delta(1-3)$ として与えられる V の逆関数である。

形式 D— 若干人工的なことをして、(1.38) に密度場の 2 次式を加える：

$$e^{-\Omega} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int D\rho \int D\psi \exp \left[-\Omega\{\tilde{J} + i\psi\} - \frac{\alpha}{2} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^2 + \int d\mathbf{r} i\rho(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \right] \quad (1.58)$$

これを密度場積分してしまえば、

$$e^{-\Omega} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int D\psi \exp \left[-\Omega\{\tilde{J} + i\psi\} - \frac{1}{2\alpha} \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r})^2 \right] \quad (1.59)$$

となる。この論法に説得性を持たせるために、以下の指摘をしておく：デルタ関数の定義式の一つ

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\alpha\pi}} \exp \left(-\frac{x^2}{\alpha} \right) \quad (1.60)$$

を思い出せば、(1.59) 式は

$$\begin{aligned} e^{-\Omega\{\tilde{J}\}} &= \int D\psi \prod_{\mathbf{r}} \delta[\psi(\mathbf{r})] \exp \left[-\Omega\{\tilde{J} + i\psi\} \right] \\ &= \exp \left[-\Omega\{\tilde{J}\} \right] \end{aligned} \quad (1.61)$$

となり、元の式に戻ってしまうのである。

用語 [21]

ここでは、本章で登場した用語説明を行うことで、従来の密度汎関数理論の簡単な紹介を行う。

実効ポテンシャル

HK 自由エネルギー F_{HK} を、相互作用のない理想気体の自由エネルギー F_{HK}^{id} と相互作用による剰余部分 ΔF_{HK} に分ける：

$$F_{HK} = F_{HK}^{id} + \Delta F_{HK}. \quad (1.62)$$

このとき、実効ポテンシャル $C^{(1)}(\mathbf{r}; \{\varphi\})$ は、

$$\frac{\delta \Delta F_{HK}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = -C^{(1)}(\mathbf{r}; \{\varphi\}) \quad (1.63)$$

と定義される。平均密度 φ は、 $C^{(1)}(\mathbf{r}; \{\varphi\})$ を用いて、厳密に、

$$\varphi = \exp[C^{(1)}\{\varphi\} - \tilde{J}] \quad (1.64)$$

と表される。これより、 $C^{(1)}(\mathbf{r}; \{\varphi\})$ が、相互作用に起因した実効的な一体ポテンシャルの役割を果たしていることがわかる⁸。

そこで以下では、式 (1.64) [or (1.9)] の証明を行う。

そのためには、まず、理想気体の自由エネルギー F_{HK}^{id} の場合、状態方程式 (1.64) がどのように簡単になるかを示しておく必要がある。すなわち、相互作用のないとき、右辺の外場 \tilde{J} が平均密度 φ を用いてどのように書けるかが問題である。そこで、 φ の定義式 (1.7) に戻ることにする。 $V = 0$ のとき、この式の最右辺は以下のように厳密に計算される：

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Omega}{\delta \tilde{J}} &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{(N-1)!} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N-1} \exp[-(H_N - \mu N)] \\ &= e^{-\tilde{J}(\mathbf{r})} \frac{\sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{(N-1)!} \left\{ \int d\mathbf{r}' \exp[-\tilde{J}(\mathbf{r}')] \right\}^{N-1}}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left\{ \int d\mathbf{r}'' \exp[-\tilde{J}(\mathbf{r}'')] \right\}^N} \\ &= \exp[-\tilde{J}(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (1.65)$$

⁸ちなみに、式 (1.64) は、多体電子系における Kohn-Sham 方程式の一つに相当している。Kohn-Sham 理論では、多体問題が、この “実効ポテンシャル” を用いた 1 電子のシュレディンガー方程式へと厳密にマップされる。

ここで、2列目の分数が、分母・分子が共に e^x の $x=0$ の周りでの展開式となっているため、1と置けることを用いた。従って、理想気体の平均密度 φ は、

$$\ln \varphi = -\tilde{J} \quad (1.66)$$

を満たす。これと式 (1.8) を合わせると、 F_{HK}^{id} については、

$$\frac{\delta F_{HK}^{id}}{\delta \varphi} = \ln \varphi \quad (1.67)$$

が厳密に成立することがわかる。両辺積分すれば、 F_{HK}^{id} の汎関数形、

$$F_{HK} = \int d\mathbf{r} \varphi \ln \varphi - \varphi \quad (1.68)$$

も得られる。

以上より、HK 自由エネルギーの状態方程式 (1.8) は、

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{HK}}{\delta \varphi} &= \frac{\delta F_{HK}^{id}}{\delta \varphi} + \frac{\delta \Delta F_{HK}}{\delta \varphi} \\ &= \ln \varphi - C^{(1)}\{\varphi\} \\ &= -\tilde{J} \end{aligned} \quad (1.69)$$

と書き直される。この式は、(1.64) に他ならない。

種々の相関関数

グラントポテンシャルや HK 自由エネルギーは、種々の相関関数と関係づけられる。

まず、平均密度の定義式 (1.7) をもう一回微分すれば、以下の関係式は容易に理解される：

$$\begin{aligned} -\frac{\delta^2 \Omega}{\delta \tilde{J}(\mathbf{r}) \delta \tilde{J}(\mathbf{r}')} &= \langle [\hat{\rho}(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r})][\hat{\rho}(\mathbf{r}') - \varphi(\mathbf{r}')] \rangle = \varphi(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}')g^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= \varphi(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \varphi(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}')h^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (1.70)$$

ここで、 $g^{(2)}$ と $h^{(2)}$ の二つの関数が導入されているが、これらはそれぞれ、液体論において、動径分布関数および全相関関数と呼ばれているものである。

さらに、液体論において頻用される相関関数として、直接相関関数 $C^{(2)}$ がある。これは、相互作用による剰余部分 ΔF_{HK} を用いて、

$$\frac{\delta^{(2)} \Delta F_{HK}\{\varphi\}}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1) \delta \varphi(\mathbf{r}_2)} = -C^{(2)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \{\varphi\}), \quad (1.71)$$

と書ける。なぜなら、恒等式、

$$\int d\mathbf{r}_3 \frac{\delta^{(2)} F_{HK}\{\varphi\}}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1) \delta \varphi(\mathbf{r}_3)} \frac{\delta^{(2)} \Omega\{\tilde{J}\}}{\delta \tilde{J}(\mathbf{r}_3) \delta \tilde{J}(\mathbf{r}_2)} = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (1.72)$$

より、式 (1.71) で与えられる $C^{(2)}$ は、下記の直接相関関数の定義式 (Orstein-Zernike 関係式) を満たしていることがわかるからである：

$$h^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = C^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 \varphi(\mathbf{r}_3) C^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) h^{(2)}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2). \quad (1.73)$$

”直接”という名称の由来は、上等式を繰り返し用いて、右辺を直接相関関数 $C^{(2)}$ のみで書き表すことにより理解される：

$$\begin{aligned} h^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) &= C^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 \varphi(\mathbf{r}_3) C^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) C^{(2)}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2) \\ &+ \int d\mathbf{r}_3 \int d\mathbf{r}_4 \varphi(\mathbf{r}_3) \varphi(\mathbf{r}_4) C^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) C^{(2)}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4) C^{(2)}(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_2) + \cdots \end{aligned} \quad (1.74)$$

全相関関数 $h^{(2)}$ は、粒子間の直接相関関数 $C^{(2)}$ の総和として与えられるのである。

Ramakrishnan-Yussouff 近似 [19]

密度汎関数理論の特徴の一つは、HK 自由エネルギーの厳密表式を与える枠組みであるという点にある。従って、この厳密表式に対する種々の近似表現の開発が、密度汎関数理論における重要課題の一つとなっている。その最も単純な近似法が、一様密度 $\bar{\rho}$ の周りで摂動展開する方法である。

理想気体の自由エネルギー F_{HK}^{id} の汎関数形は式 (1.68) のようにわかっているので、相互作用による剰余部分 ΔF_{HK} について考える。 ΔF_{HK} は、 $\Delta\varphi = \varphi - \bar{\rho}$ として、 $\bar{\rho}$ の周りでの汎関数 Taylor 展開表示すると、

$$\Delta F_{HK}\{\varphi\} = \Delta F_{HK}\{\bar{\rho}\} + \sum_{n=1}^{\infty} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \frac{1}{n!} \frac{\delta^{(n)} \Delta F_{HK}\{\varphi\}}{\delta\varphi(\mathbf{r}_1) \cdots \delta\varphi(\mathbf{r}_n)} \Big|_{\bar{\rho}} \Delta\varphi(\mathbf{r}_1) \cdots \Delta\varphi(\mathbf{r}_n) \quad (1.75)$$

と書ける。汎関数微分による n 体の直接相関関数 $C^{(n)}$ の定義式 (上記)、

$$\frac{\delta^{(n)} \Delta F_{HK}\{\varphi\}}{\delta\varphi(\mathbf{r}_1) \cdots \delta\varphi(\mathbf{r}_n)} = -C^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \{\varphi\}), \quad (1.76)$$

を用いると、結局、

$$F_{HK}\{\varphi\} - F_{HK}\{\bar{\rho}\} \approx \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Delta\varphi(\mathbf{r}_1) G^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \{\bar{\rho}\}) \Delta\varphi(\mathbf{r}_2) \quad (1.77)$$

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \{\bar{\rho}\}) = \frac{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\bar{\rho}} - C^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \{\bar{\rho}\}) \quad (1.78)$$

と与えられる。ここで、 $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \{\bar{\rho}\})$ は、その式の形より、密度-密度相関関数 $\langle (\hat{\rho}(\mathbf{r})_1 - \bar{\rho})(\hat{\rho}(\mathbf{r})_2 - \bar{\rho}) \rangle$ に相当することがわかる。また、上式のように、 $n = 2$ までで打ち切る表式は、この形式を用いた固液相転移に関する記念碑的論文の著者達にちなみ、**Ramakrishnan-Yussouff 近似**と、しばしば呼ばれる。

変分法的平均場近似 [15]

ある任意の $\text{Tr}_{\text{cl}} f = 1$ を満たす分布関数 f を用いて、グランドポテンシャルは、

$$e^{-\Omega} = \text{Tr}_{\text{cl}} f \exp[-H_N + \mu N - \ln \rho] \equiv \langle \exp[-(H_N - \mu N + \ln f)] \rangle_f \quad (1.79)$$

と書きなおされる。従って、下記の不等式が成立する：

$$e^{-\Omega} \geq \exp[-\langle H_N - \mu N + \ln f \rangle_f] \quad (1.80)$$

言い換えれば、

$$\Omega \leq \text{Tr}_{\text{cl}} f H_N + \text{Tr}_{\text{cl}} f \ln f - \mu N \quad (1.81)$$

である。実際、真の分布関数

$$f_t = \frac{e^{-H_N - \mu N}}{\Xi} \quad (1.82)$$

を代入すると、右辺がグランドポテンシャル Ω に他ならないことが容易に確認できる。この不等式から、自由エネルギーが密度の汎関数として厳密に一意に書き下すことができることも保証される (Hohenberg-Kohn の定理)。従って、ここで行われた議論は、密度汎関数理論を基礎付ける出発点としても重要な位置を占めている。

しかしながら、多くの場合、真の分布関数を求めることは困難である。そこで、種々の近似が行われる。平均場近似とは、この文脈において、分布関数 f を一粒子分布関数 $f_i^{(1)}$ の独立乗算により与えられると仮定することに相当する⁹：

$$f = \prod_i f_i^{(1)}. \quad (1.83)$$

以下で見るように、このような試関数を用いれば、不等式 (1.81) 右辺の極小値の導出が容易に行える。

古典系において便利な変分関数は、密度である。粒子不可弁別性により、 $f_i^{(1)}$ は $f^{(1)}$ と略記できるため、試密度場 ρ_{vm} ¹⁰ を

$$\rho_{vm} \equiv \text{Tr}_{\text{cl}} f \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) = N f^{(1)} \quad (1.84)$$

のようにして導入すると、不等式 (1.81) 右辺は、平均場近似 (1.83) のもとで

$$\begin{aligned} \Omega_T\{\rho_{vm}\} &\equiv \text{Tr}_{\text{cl}} f H_N + \text{Tr}_{\text{cl}} f \ln f - \mu N \\ &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho_{vm}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_{vm}(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} \rho_{vm}(\mathbf{r}) \tilde{J}(\mathbf{r}) + \rho_{vm}(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho_{vm}(\mathbf{r})}{N}, \end{aligned} \quad (1.85)$$

⁹すなわち、量子論における Hartree 近似に対応している。

¹⁰vm は、variational mean field を表す。

と書きなおされる。従って、極小条件、

$$\left. \frac{\delta \Omega_T}{\delta \rho_{vm}} \right|_{\rho_{vm}^*} = 0 \quad (1.86)$$

を満たす密度、

$$\rho_{vm}^* = \exp \left[- \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_{vm}^*(\mathbf{r}') - \tilde{J}(\mathbf{r}) \right] \quad (1.87)$$

を用いた、グラントポテンシャル $\Omega_T\{\rho_{vm}^*\}$ は、平均場近似での密度汎関数形を再現する。

第2章 高分子系への拡張（I部後半）

2.1 出発式：グラントポテンシャルの位置座標積分表示 [22]

前章で扱った古典粒子を、 n 個のモノマーが重合した高分子に置き換えた場合を考える。

モノマー達が、外場 $J(\mathbf{r})$ および化学ポテンシャル μ のもとで、2体ポテンシャル $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ で相互作用しているとき、グラントポテンシャル Ω は、式 (1.1) と同様に、

$$\begin{aligned}\exp[-\Omega\{\tilde{J}\}] &= \text{Tr}_{\text{cl-p}} \exp[-(H_N - \mu N)], \\ H_N\{\hat{\rho}\} &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \hat{\rho}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\rho}(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}) J(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (2.1)$$

と表される。ただしトレースは、モノマー間の連結性を考慮して行う必要がある。高分子鎖の連続体モデルを用いると、 $\text{Tr}_{\text{cl-p}}$ の具体的表式は、下記のように与えられる¹：

$$\begin{aligned}\text{Tr}_{\text{cl-p}} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \tilde{D}\mathbf{R}_1(s) \cdots \tilde{D}\mathbf{R}_N(s), \\ \int \tilde{D}\mathbf{R}_1(s) &= \int D\mathbf{R}_1(s) \exp\left(-\frac{3}{2} \int_0^n ds \left|\frac{d\mathbf{R}_1(s)}{ds}\right|^2\right).\end{aligned}\quad (2.2)$$

この表記の下で、モノマー密度演算子は、

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \int_0^n ds \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(s)] \quad (2.3)$$

と表される。

2.2 従来形式の導出・適用限界

高分子系については、古典粒子系の場合と異なり、従来より密度汎関数積分形式が存在する。まず Edwards により、一成分高分子溶融体に対して導入された [22]。その後、共重合性高分子系に適用する際、Leibler, Ohta-Kawasaki, 等により整備された [23, 24, 25]。

そこで以下では、まず、従来形式の導出過程を詳細に紹介する。これは、”本章で得られる形式と従来形式とでは、手続きのどこに相違点があるのか？”を明らかにするためである。従来形式の適用限界についても、最後に指摘する。

最初の手続きは、第1章と全く同じである。恒等式、

$$1 = \int D\rho \prod_{\{\mathbf{r}\}} \delta[\rho(\mathbf{r}) - \hat{\rho}(\mathbf{r})] \quad (2.4)$$

¹モノマー長 a は、簡単のため、 $a = 1$ と置いている。従って、鎖に沿った長さ n は、高分子の重合度に等しい。

の挿入により、式 (2.1, 2.2) は、

$$e^{-\Omega} = \text{Tr}_{\text{cl-p}} \int D\rho \int D\psi \exp [-(H_N - \mu N) + i\psi \cdot (\rho - \hat{\rho})] \quad (2.5)$$

へと厳密に書き直される。本章では、 $H_N\{\hat{\rho}\}$ を $H_N\{\rho\}$ とのみ読み直すこととする²。このとき、式 (2.5) は、位置座標積分と ψ -積分を先に行った形で、さらに、

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \exp [-(H_N\{\rho\} - \mu N) + \Gamma_p\{\rho\}], \quad (2.6)$$

と書き直される。ここで、 $\Gamma_p\{\rho\}$ は、

$$e^{\Gamma_p} = \int D\psi \exp [W_p\{\psi\} + i\psi \cdot \rho], \quad (2.7)$$

$$e^{W_p} = \left\langle e^{-i\psi \cdot \hat{\rho}} \right\rangle_0 \equiv \text{Tr}_{\text{cl-p}} \exp \left[-i \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) \hat{\rho} \right] \quad (2.8)$$

である。

従来形式では、次に、式 (2.8) を $\hat{\rho}$ についてキュムラント展開する。これが、従来形式の最大の特徴である。その結果、 $W_p\{\psi\}$ は、連結グリーン関数³、 $G_c^{(m)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m)$ 、の生成汎関数として与えられる：

$$\begin{aligned} W_p\{\psi\} &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-i)^m}{m!} \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_m G_c^{(m)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) \psi(\mathbf{r}_1) \cdots \psi(\mathbf{r}_m), \\ G_c^{(m)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) &= \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}_1) \cdots \hat{\rho}(\mathbf{r}_m) \rangle_{0c}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

ここで、 $\langle \cdots \rangle_{0c}$ は、高分子鎖の配置に関する平均 $\langle \cdots \rangle_0$ のキュムラント平均を表す。

具体的な密度汎関数積分表式を得るためには、さらに、 $\Gamma_p\{\rho\}$ の汎関数形を何らかの方法で見積もらなくてはならない。従来形式では、鞍点近似を行っている。すなわち、 ψ 積分に関して、停留方程式、

$$\left. \frac{\delta W_p}{\delta \psi} \right|_{\{\psi^*\}} = -i\rho \quad (2.10)$$

を満たす経路の寄与のみを考慮している：

$$e^{\Gamma_p} = \exp [W_p\{\psi^*\} + i\psi^* \cdot \rho]. \quad (2.11)$$

このとき、 Γ_p は、単なる W_p の Legendre 変換にすぎない。従って、 $\Gamma_p\{\rho\}$ は、1 粒子既約な頂点関数 $\Gamma^{(m)}$ の生成汎関数となる [9, 10]：

$$\Gamma_p\{\rho\} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{i^m}{m!} \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_m \Gamma^{(m)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) \rho(\mathbf{r}_1) \cdots \rho(\mathbf{r}_m). \quad (2.12)$$

²すなわち、本章では、前章の形式 B に相当した場合についてのみ考えることとする。

³ m 点グリーン関数の内の、端点 $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m$ がすべて、伝播関数と頂点で一つに連結されたグラフのみの寄与分のこと。単なるキュムラント平均だが、以下の議論を簡明にするため、場の理論的語法に従った。

ここで $\Gamma^{(m)}$ は、 $G_c^{(m)}$ と関係づけられる。例えば、波数空間において、

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{p}, -\mathbf{p}) = \frac{1}{G_c^{(2)}(\mathbf{p}, -\mathbf{p})}, \quad (2.13)$$

$$\Gamma^{(3)}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) = -i \frac{G_c^{(3)}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)}{G_c^{(2)}(\mathbf{p}_1, -\mathbf{p}_1) G_c^{(2)}(\mathbf{p}_2, -\mathbf{p}_2) G_c^{(2)}(\mathbf{p}_3, -\mathbf{p}_3)} \quad (2.14)$$

である。

以上をまとめると、

$$\begin{aligned} e^{-\Omega} &= \int D\rho \exp \left[-\mathcal{F}_p^{old}\{\rho\} - \rho \cdot \tilde{J} \right], \\ \mathcal{F}_p^{old}\{\rho\} &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + \Gamma_p\{\rho\} \end{aligned} \quad (2.15)$$

となる。これからわかるように、 \mathcal{F}_p^{old} は、ランダウタイプのべき級数式である。従って、このハミルトニアン⁴の鞍点方程式（平均場解を与える方程式）、

$$\frac{\delta \mathcal{F}_p^{old}}{\delta \rho} = 0 \quad (2.16)$$

には、下記のような適用限界がある：

ある次数で打ち切ったべき級数式を、ハミルトニアン \mathcal{F}_p^{old} として用いる限りにおいて、方程式 (2.16) は、密度プロファイルが大きく空間変調しているような平均場解（相分離、等）を正しく与えない⁴。

この適用限界を越えるには、異なるハミルトニアン表現を探す必要がある。これが、以下で行う別形式導入の動機である。

2.3 方針

前章で述べたように、我々の形式（以下、形式 Ph と呼ぶ⁵）と従来形式の導出法の最大の違いは、 W_p に関する定義式 (2.8) をキュムラント展開するか否かにある。我々は、従来形式とは違って、キュムラント展開を行わずにそのまま、 ψ -積分について鞍点近似を行う。

これを実行するには、式 (2.5) を (2.6~2.8) とは違った形に書き直しておく必要がある。今の場合、 $\text{Tr}_{\text{cl-p}}$ を先に行って、下記のように表しておくのが便利である⁶：

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \int D\psi \exp \left[-\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + i\psi \cdot \rho + e^\mu \mathcal{Q}_h\{\psi\} \right] \quad (2.17)$$

$$\mathcal{Q}_h\{\psi\} = \int \tilde{D}\mathbf{R}(s) \exp [-i\psi(\mathbf{r}) \cdot \hat{\rho}(\mathbf{r})]. \quad (2.18)$$

⁴ミクロ相分離のように明瞭な空間周期性を持つ場合に関しては、強偏析にまで拡張適用している例はある [24]。

⁵Ph は、homopolymer の P と h である。

⁶後述する自己無撞着場理論との対応を良くするため、外源 J は 0 と置いた。

この形式の利点は、種々の高次構造の予言で華々しい成功を収めている、自己無撞着場理論 (Self Consistent Field Theory) [26] との対応が明瞭となる点にある [27]。実際、 ρ と ψ の両積分についての停留点 (鞍部点) を取ることにより、良く知られた、自己無撞着方程式が得られる。すなわち、 ρ -積分の停留条件から得られる関係式、

$$i\psi_{sp} = \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_{sp}(\mathbf{r}'), \quad (2.19)$$

および、 ψ -積分の停留条件から得られる方程式、

$$\begin{aligned} \rho_{sp} &= e^\mu \int_0^n ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s), \\ q(\mathbf{r}, s) &= \int \tilde{D}\mathbf{R}(t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}(s)] \exp \left[-i \int_0^s dt \psi_{sp}(\mathbf{R}(t)) \right], \end{aligned} \quad (2.20)$$

の三式を合わせると、密度に関する自己無撞着な方程式となっているのである。ここで、 $q^\dagger(\mathbf{r}, s)$ は、(2.20) で与えられる $q(\mathbf{r}, s)$ とほとんど同じであるが、積分範囲が 0 から s ではなく、 s から n である。

しかし本章では、上述の自己無撞着場理論とは異なり、 ρ -積分に関しては停留点を取らない。この違いを図示したのが、“第 I 部の概要” で示した図 I-1 である。すなわち、我々が得たいのは、下記のような形式である：

$$\begin{aligned} e^{-\Omega} &= \int D\rho \exp[-\mathcal{F}_{Ph}\{\rho\}], \\ \mathcal{F}_{Ph}\{\rho\} &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') - i\psi^*\{\rho\} \cdot \rho - \int d\mathbf{r} \frac{\rho}{n}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

ここで、 $\psi^*\{\rho\}$ は、(2.20) と同様の式、

$$\rho = e^\mu \int_0^n ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s), \quad (2.22)$$

$$q(\mathbf{r}, s) = \int \tilde{D}\mathbf{R}(t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}(s)] \exp \left[-i \int_0^s dt \psi^*(\mathbf{R}(t)) \right], \quad (2.23)$$

を満たす、 ρ の汎関数である。ただし ρ が、(2.19) を必ずしも満たさない任意の量である点が、従来の自己無撞着場理論との相違点である。それから、(2.21) の最終項に関しては、(2.22) の両辺を位置座標積分すると、

$$\int d\mathbf{r} \rho = n e^\mu \mathcal{Q}_h\{\psi^*\{\rho\}\} \quad (2.24)$$

となることを用いている。

ちなみに、 $\mathcal{F}_{Ph}\{\rho\}$ について、停留条件、

$$\frac{\delta \mathcal{F}_{Ph}}{\delta \rho} = 0, \quad (2.25)$$

を取れば、当然、 ρ の停留方程式 (2.19) が再現されるはずである。実際、このことは、(2.22, 2.23) より、

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{i\delta \psi^*(\mathbf{r})} = -n \rho \quad (2.26)$$

であることから、

$$-\frac{i\delta\psi^*}{\delta\rho}\rho - \frac{1}{n} = 0 \quad (2.27)$$

となることに留意すれば容易に確認できる。

そういうわけで、残された問題は、いかにして、停留方程式 (2.22, 2.23) から $\psi^*\{\rho\}$ の具体的な汎関数形を求めるかという点に絞られる。我々は、この逆問題を解くために、新たな処方箋を開発した。その詳細を以下に述べる。

2.4 Homopolymer 溶液に関する表現 (形式 Ph)

2.4.1 停留方程式 (2.22, 2.23) の解法

まず、式 (2.23) におけるポテンシャル場 ψ^* を、摂動展開することにより、もっと扱いやすい形にしたい。そこで、 ψ を、

$$\psi^*(\mathbf{r}) = \psi_0 + \Delta\psi(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

のように、ある適切なオフセット部分 ψ_0 と残余部 $\Delta\psi$ に分けることとする⁷。このとき、式 (2.22) を、 $\Delta\psi$ に関して Taylor 展開すると、

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) = & n e^{\mu - i(n\psi_0)} \\ & + e^{\mu - i(n\psi_0)} \left[\int d\mathbf{r}' \int_0^n ds dt \, q_0(\mathbf{r}, s) G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s - t) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}')\} q_0^\dagger(\mathbf{r}', t) \right. \\ & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \int_0^n ds dt du \, q_0(\mathbf{r}, s) G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s - t) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}')\} \\ & \quad \times G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''; t - u) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}'')\} q_0^\dagger(\mathbf{r}'', u) + \dots \left. \right] \end{aligned} \quad (2.29)$$

が得られる (詳細表現は、章末 ”計算の詳細” を参照)。ここで q_0 は、(2.23) で $\psi^* = 0$ と置いたものに相当している。従って、実際には、 $q_0 = q_0^\dagger = 1$ である。また、 G_0 は、ガウス鎖のプロバゲータで、

$$G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s - t) = \int \tilde{D}\mathbf{R}(u) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}(s)] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{R}(t)] \quad (2.30)$$

と定義している。

次に、方程式 (2.29) を ψ に関して解くために、 ψ の関数形を仮定しよう。これには任意性があるが、本章では、下記のような $\ln(\rho/n)$ に関する展開式で書けるものとする：

$$\begin{aligned} & \frac{\mu}{n} - i\psi^*\{\rho(\mathbf{r})\} \\ & = \frac{1}{n} \int d\mathbf{r}' \Gamma^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \ln \frac{\rho(\mathbf{r}')}{n} \\ & \quad + \frac{1}{n^2} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \Gamma^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \ln \frac{\rho(\mathbf{r}')}{n} \ln \frac{\rho(\mathbf{r}'')}{n} + \dots \end{aligned} \quad (2.31)$$

⁷ ψ_0 の具体形については、後述する。ただし、後で見るように、 ψ_0 の役割は、あくまで補助的なものであって、本質的ではない。

注目すべきなのは、 ψ^* は、計算便法として導入するオフセット ψ_0 に依存していない、という点である。この関数形 (2.31) には、利点が2つある。まず一つは、 $\ln(\rho/n)$ の展開式、

$$\ln \frac{\rho}{n} = \ln(1 - \sigma) = \sum_p \frac{(-1)^p}{p} \sigma^p, \quad \sigma = 1 - \frac{\rho}{n} \leq 1, \quad (2.32)$$

からわかるように、 σ の高次項まで取り入れられる点にある。従って、有限の n において、 ρ が1から十分離れた領域にも適用可能である⁸。一方、もう一つは、後付けの理由である。すなわち、 $\ln(\rho/n)$ に関する展開式を用いれば、結果として、近似なく精確に、Lifshitz[11] や de Gennes[12] により提唱された自由エネルギーの密度汎関数形を再現できるのである⁹。

さらに、オフセット部分 ψ_0 が、任意の密度 ρ_0 を用いて、

$$\frac{\mu}{n} - i\psi_0 = \frac{1}{n} \ln \frac{\rho_0}{n} \quad (2.33)$$

と書けるとすると、 ψ^* の式 (2.31) と ρ に関する方程式 (2.29) との整合性も良くなり、 $\Gamma^{(n)}$ ($n = 2, 3, \dots$) の関数形を決める条件（すなわち、 ψ の解条件）も自ずと決まってくる。これについて、最後、見てみることにしよう。

まず、(2.31) を (2.29) に代入する。このとき、 $\ln(\rho/n)$ 一次のオーダーで、(2.29) は、

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \frac{\rho_0}{n^2} \left[\int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \int ds dt G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s - t) \Gamma^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} - n^2 \ln \frac{\rho_0}{n} \right] + \dots \quad (2.34)$$

と書き直される。従って、

$$\int d\mathbf{r}' \int ds dt G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s - t) \Gamma^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = n^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \quad (2.35)$$

となるように $\Gamma^{(2)}$ を選べば、(2.34) は、

$$\rho(\mathbf{r}) - \rho_0 = \rho_0 \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} + \dots \quad (2.36)$$

となる。ここで、 ρ_0 は任意なので、限りなく $\rho(\mathbf{r})$ に近い値を取るとすると、対数部分は、

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \quad (2.37)$$

のように、最低次の項で置き換えられ、(2.36) の等号は、右辺第1項の段階で成立する。従って、(2.35) は、 $\Gamma^{(2)}$ に関する条件として適切であることがわかる。またこのことは、(2.35) を満たす $\Gamma^{(2)}$ を採用するとき、 $\Gamma^{(n)}$ ($n \geq 3$) の ρ への寄与が存在しないことも示している。この条件から、 $\Gamma^{(n)}$ ($n \geq 3$) の関数形も規定されるのである。

⁸ モノマー長を1と置いているので、 ρ は体積分率に他ならない。

⁹ よく用いられてきたが、厳密な意味での正当化は、これまでほとんどなされていなかった [28]。

2.4.2 ポテンシャル場 ψ の停留解

前節の条件を満たす $\Gamma^{(n)}$ ($n = 2, 3, \dots$) の具体的関数形を求めることで、式 (2.31) で与えられるポテンシャル場 ψ の停留解が得られる。そこでまず、 $\Gamma^{(2)}$ および $\Gamma^{(3)}$ のフーリエ変換表現をそれぞれ求めよう。

$\Gamma^{(2)}$ は、関係式 (2.35) で与えられるため、フーリエ変換した \mathbf{p} -空間においては、(2.13) に類似の関係式、

$$\begin{aligned}\Gamma^{(2)}(p) &= \frac{n^2}{2S_0(p)}, \\ S_0(p) &= \int_0^n ds \int_0^s dt G_0(p; s-t)\end{aligned}\quad (2.38)$$

を満たす。ここで、 $\Gamma^{(2)}$, S_0 の変数は、これらが \mathbf{p}^2 の関数であることを考慮して、 $|\mathbf{p}| = p$ である。これは、後で出てくる $\Gamma^{(3)}$, $S_0^{(3)}$ 、等についても同様である。ガウス鎖の場合、 $S_0(p)$ は、良く知られているように、Debye 関数、

$$D(x) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} - 1 + x), \quad x = np^2/6 \quad (2.39)$$

を用いて、

$$S_0(p) = 0.5 n^2 D(x) \quad (2.40)$$

と書ける [22] ので、(2.38) より、 $\Gamma^{(2)}$ は Debye 関数の逆関数に等しいことがわかる：

$$\Gamma^{(2)}(p) = D^{-1}(x), \quad x = np^2/6. \quad (2.41)$$

一方、 $\Gamma^{(3)}$ を求めるためには、まず、 ρ に関する方程式 (2.36) の右辺を、さらに、 $\ln(\rho/n)$ の 2 次のオーダーまで書き下す必要がある：

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) - \rho_0 &= \rho_0 \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} + \frac{\rho_0}{n^3} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{x} d\mathbf{y} \int_0^n ds dt G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s-t) \Gamma^{(3)}(\mathbf{r}', \mathbf{x}, \mathbf{y}) \ln \frac{\rho(\mathbf{x})}{n} \ln \frac{\rho(\mathbf{y})}{n} \\ &\quad + \frac{\rho_0}{2n^3} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{x} d\mathbf{r}'' d\mathbf{y} \int_0^n ds dt du G_0^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}''; s, t, u) \\ &\quad \times \Gamma^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{x}) \ln \frac{\rho(\mathbf{x})}{n} \Gamma^{(2)}(\mathbf{r}'', \mathbf{y}) \ln \frac{\rho(\mathbf{y})}{n} + \dots\end{aligned}\quad (2.42)$$

ここで、 $G_0^{(3)}$ は、ガウス鎖なので、単純に G_0 の積として与えられる：

$$G_0^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}''; s, t, u) = G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s-t) G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''; t-u). \quad (2.43)$$

2.4.1 節の最後で述べたように、(2.42) 式の右辺第 2 項以降の寄与はゼロとならなければいけない。この条件から、 $\Gamma^{(3)}$ の波数空間表現が求まる。係数等の仔細な検討は、章末の ” 計算の詳細 ” で行っているが、結局のところ、良く知られた関係式 (2.14) に類似した式、

$$\Gamma^{(3)}(p_1, p_2, p_3) = -\frac{n^4 \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)}{8S_0(p_1)S_0(p_2)S_0(p_3)} \left[S_0^{(3)}(p_1, p_2) + S_0^{(3)}(p_2, p_3) + S_0^{(3)}(p_3, p_1) \right] \quad (2.44)$$

$$S_0^{(3)}(p_i, p_j) = \int_0^n ds \int_0^s dt \int_0^t du G_0(p_i; s-t) G_0(p_j; t-u) \quad (2.45)$$

が得られる。Debye 関数 $D(x)$ ($x = np^2/6$) を用いれば、さらに、

$$\begin{aligned} \Gamma^{(3)}(p_1, p_2, p_3) = & -\frac{n}{2} \left[D^{-1}(x_1) \frac{D^{-1}(x_2) - D^{-1}(x_3)}{x_2 - x_3} + D^{-1}(x_2) \frac{D^{-1}(x_3) - D^{-1}(x_1)}{x_3 - x_1} \right. \\ & \left. + D^{-1}(x_3) \frac{D^{-1}(x_1) - D^{-1}(x_2)}{x_1 - x_2} \right] \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3) \end{aligned} \quad (2.46)$$

と、Akcasu 等の結果 [29] と同様の式¹⁰ で書けることがわかる（これも、章末 ” 計算の詳細 ” を参照）。

以上より、 $\Gamma^{(n)}$ ($n = 2, 3$) は、デバイ関数 $D(x)$ を用いて、それぞれ、式 (2.41)、(2.46) で与えられることが示された。そこで、これらの逆フーリエ変換表現を、 ψ の式 (2.31) に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{n} - i\psi^*\{\rho(\mathbf{r})\} = & \frac{1}{n} D^{-1}(-R^2 \nabla^2) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \\ & - \frac{1}{2n} D^{-1}(-R^2 \nabla^2) \left[\ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \frac{D^{-1}(-R^2 \overleftarrow{\nabla}^2) - D^{-1}(-R^2 \nabla^2)}{-(R^2 \overleftarrow{\nabla}^2 - R^2 \nabla^2)} \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \right] \\ & - \frac{1}{2n} D^{-1}(-R^2 \nabla^2) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \frac{D^{-1}(-R^2 \overleftarrow{\nabla}^2) - D^{-1}[-R^2(\overleftarrow{\nabla} + \nabla)^2]}{[R^2 \overleftarrow{\nabla}^2 - R^2(\overleftarrow{\nabla} + \nabla)^2]} \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \\ & - \frac{1}{2n} D^{-1}(-R^2 \nabla^2) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \frac{D^{-1}[-R^2(\overleftarrow{\nabla} + \nabla)^2] - D^{-1}(-R^2 \nabla^2)}{[R^2(\overleftarrow{\nabla} + \nabla)^2 - R^2 \nabla^2]} \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \end{aligned} \quad (2.47)$$

となる（導出の詳細は、章末参照）。ここで、本章の記法によれば、慣性半径 R が、 $R^2 = n/6$ と与えられることを用いた。また、 $\overleftarrow{\nabla}$ の \leftarrow は、左方向に働く演算子であることを表している。

2.4.3 \mathcal{F}_{Ph} の汎関数形

\mathcal{F}_{Ph} の汎関数形は、 ψ の最終式 (2.47) を \mathcal{F}_{Ph} の式 (2.21) に代入すると得られる：

$$\mathcal{F}_{Ph}\{\rho\} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') - \int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} - i \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \psi^*\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (2.48)$$

しかし、このままでは扱いづらい。そこで、以下では、デバイ関数の近似式を用いて、簡単化する。これにより、Lifshitz や de Gennes の提唱する自由エネルギー汎関数形との比較が可能となる。

まず、あらゆる $x = R^2 q^2$ に適用可能な近似式、

$$D^{-1}(x) \approx 1 + x/2, \quad (0 < x < \infty), \quad (2.49)$$

を用いよう¹¹。このとき (2.48) は、

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{Ph}\{\rho\} = & \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') - \int d\mathbf{r} \frac{\mu}{n} \rho + \int d\mathbf{r} \frac{\rho}{n} \ln \frac{\rho}{n} - \frac{\rho}{n} + \frac{(\nabla \rho)^2}{24\rho} \\ & - \int d\mathbf{r} \frac{3\rho}{4n} \ln \frac{\rho}{n} \ln \frac{\rho}{n} - \int d\mathbf{r} \frac{(\nabla \rho)^2}{12\rho} \ln \frac{\rho}{n} \end{aligned} \quad (2.50)$$

¹⁰彼等は、先験的議論により同様の式を提唱している。

¹¹ x の全範囲で、真値との誤差は 15% 以内である。

となる（章末の”計算の詳細”を参照）。この第1行目は、Lifshitz タイプの自由エネルギーに他ならない [11]。第1行目の最後の3項は、高分子の並進エントロピーと形態エントロピーに相当している。また、第2行目が、Lifshitz 型自由エネルギー汎関数に対する補正項である。この補正寄与は、鎖配置に関する高次相関を考慮すると、従来のエントロピーの見積もりが抑えられことを示している。ここで注意を促したい点は、第1行目についても、最終項の係数が Lifshitz の提唱する係数 $1/24$ と一致するためには、鎖配置に関する3次相関 [(2.31) における $\Gamma^{(3)}$] の寄与を考慮する必要がある、という点である。例えば、

$$\frac{D^{-1}(-R^2\bar{\nabla}^2) - D^{-1}(-R^2\nabla^2)}{-(R^2\bar{\nabla}^2 - R^2\nabla^2)} \approx \frac{1}{2} \quad (2.51)$$

の関係式は、第1行目の導出においても本質的である。

一方、デバイ関数は、長波長域（弱偏析域）では、 x に関して展開可能である：

$$D^{-1}(x) = 1 + \frac{x}{3} + \frac{x^2}{36} + \mathcal{O}(x^3). \quad (2.52)$$

この近似を用いると、(2.48) の \mathcal{F}_{Ph} は、先ほどの表現 (2.50) の係数 $1/24$ を $1/36$ に置き換えた式に帰着する（章末の”計算の詳細”を参照）：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{Ph}\{\rho\} = & \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') - \int d\mathbf{r} \frac{\mu}{n} \rho + \int d\mathbf{r} \frac{\rho}{n} \ln \frac{\rho}{n} - \frac{\rho}{n} + \frac{(\nabla \rho)^2}{36\rho} \\ & - \int d\mathbf{r} \frac{\rho}{2n} \ln \frac{\rho}{n} \ln \frac{\rho}{n} - \int d\mathbf{r} \frac{(\nabla \rho)^2}{18\rho} \ln \frac{\rho}{n}. \end{aligned} \quad (2.53)$$

上式の第一行目は、de Gennes が高分子ブレンド系において提唱した自由エネルギー汎関数形に他ならない [12]。今の場合も、先ほどと同様、de Gennes が提唱する係数 $1/36$ を再現するには、鎖配置に関する3次相関の寄与が本質的である。すなわち、Debye 関数への x^2 オーダの寄与までを考慮に入れて、

$$\frac{D^{-1}(-R^2\bar{\nabla}^2) - D^{-1}(-R^2\nabla^2)}{-(R^2\bar{\nabla}^2 - R^2\nabla^2)} \approx \frac{1}{3} - \frac{R^2}{36} (\bar{\nabla}^2 + \nabla^2) \quad (2.54)$$

と計算することなどが、第1行目の導出においても必要なのである。このことは、鎖配置に関する3次相関を詳細に考慮してはじめて、de Gennes 型自由エネルギー汎関数の正当化が可能であることを示している。そしてこれが、de Gennes の行った RPA レベルでの議論を超えて、厳密に、de Gennes 型自由エネルギー汎関数を導出することがこれまで困難であったことの理由でもあると思われる [28, 30]。

2.4.4 形式 Ph のまとめ

以上より、Homopolymer 溶液のグランドポテンシャル Ω に関する、新しい密度汎関数積分形式（形式 Ph）が得られた。すなわち、形式 Ph は、(2.48) で与えられる \mathcal{F}_{Ph} を用いて、

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \exp[-\mathcal{F}_{Ph}\{\rho\}] \quad (2.55)$$

と表される。形式 Ph の従来形式とは異なる特徴は、今の場合、ハミルトニアン \mathcal{F}_{Ph} が、(2.12, 2.15) のような ρ に関するべき級数式ではなく、Lifshitz-de Gennes タイプの自由エネルギー汎関数 F_{L-dG} に帰着する点である：

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{Ph} &= F_{L-dG} + \Delta\mathcal{F}_{Ph}, \\ F_{L-dG} &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') - \int d\mathbf{r} \frac{\mu}{n} \rho + \int d\mathbf{r} \frac{\rho}{n} \ln \frac{\rho}{n} - \frac{\rho}{n} + C \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho}.\end{aligned}\quad (2.56)$$

ここで、 $\Delta\mathcal{F}_{Ph}$ は、(2.50) や (2.53) の第 2 行目で与えられ、 F_{L-dG} への補正項を表している。また、係数 C は、Debye 関数の近似の仕方で、 $1/24$ と $1/36$ のどちらかが選ばれる¹²。ちなみに、補正項については、Lifshitz スクールの Semenov によっても導出されており [32]、この見積もりとの比較が、今後の課題であろう¹³。

2.5 Diblock copolymer 溶液への適用（形式 Pd）

形式 Ph の導出手法を、A, B の 2 種類のモノマーから成る diblock copolymer 系に拡張適用する。形式 Ph の利点の 1 つとしては、ハミルトニアンが高分子の並進エントロピーを顕に含んでいるという点がある。この利点が活かされるのは、熔融体よりはむしろ溶液系の場合であろう。そこで本章では、特に、溶媒が A モノマーと同種分子である場合を考える。このとき、溶媒はモノマー選択性を有するため、diblock copolymer は溶液中で高分子ミセルを形成する。このミセルの安定条件には、高分子の並進エントロピーが必要不可欠である。

2.5.1 “出発式”の変更

簡単のため、A, B のモノマー数比が 1 : 1 の場合を考える。このとき、溶媒分子・A, B モノマーの密度演算子 ($\hat{\rho}_{As}, \hat{\rho}_{Am}, \hat{\rho}_{Bm}$) は、それぞれ、

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{As}(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^{N_s} \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i], \\ \hat{\rho}_{Am}(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^{N_p} \int_0^{n/2} ds \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(s)], \\ \hat{\rho}_{Bm}(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^{N_p} \int_{n/2}^n ds \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(s)].\end{aligned}\quad (2.57)$$

と定義される。また、ハミルトニアンは、 $\hat{\rho}_A = \hat{\rho}_{As} + \hat{\rho}_{Am}$ や χ パラメータを用いて、

$$H_N\{\hat{\rho}_A, \hat{\rho}_{Bm}\} = \int d\mathbf{r} \chi \hat{\rho}_A(\mathbf{r}) \hat{\rho}_{Bm}(\mathbf{r}) \quad (2.58)$$

¹² 強偏析域で、係数を $1/36$ から $1/24$ に変更すべきかどうかという問題は、これまで議論の対象となってきた [30, 31]。門外漢には、瑣末な事柄だが。

¹³ 我々の計算法が汎関数積分法であるのに対し、Lifshitz 流の独自手法は、演算法である [11, 32]。このように、高分子鎖の計算法にも、量子場と同様に（汎関数法と演算法の）2 手法ある。この量子場の場合との類似は、両者ともガウスプロバゲータで記述されることに由来しており、不思議ではない。

と表されるものとする。本系では、低分子も顕に考慮するので、(2.1) にさらに Tr_{cl} を加えたものが、出発式となる：

$$\begin{aligned} e^{-\Omega} &= \text{Tr}_{\text{cl}} \text{Tr}_{\text{cl-p}} \exp[-H_N\{\hat{\rho}_A, \hat{\rho}_{Bm}\} + \mu_s N_s + \mu_p N_p], \\ \text{Tr}_{\text{cl}} &= \sum_{N_s=0}^{\infty} \frac{1}{N_s!} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N_s}, \\ \text{Tr}_{\text{cl-p}} &= \sum_{N_p=0}^{\infty} \frac{1}{N_p!} \int \tilde{D}\mathbf{R}_1(s) \cdots \tilde{D}\mathbf{R}_{N_p}(s). \end{aligned} \quad (2.59)$$

ここで、溶媒分子と高分子の化学ポテンシャルと総数を、 (μ_s, N_s, μ_p, N_p) と置いた。

2.5.2 ”方針” の修正

高分子に関して、c-数として置くと便利なのは、高分子濃度に比例した A, B モノマー密度の相加平均 $\rho_m = \rho_{Am} + \rho_{Bm}$ 、および、A, B モノマーの密度差 $\eta = \rho_{Am} - \rho_{Bm}$ である。従って、先ほどと同様、第 1 章の最初の手続きを踏襲して (2.59) を書き直すと、

$$\begin{aligned} e^{-\Omega} &= \text{Tr}_{\text{cl}} \text{Tr}_{\text{cl-p}} e^{\mu_s N_s + \mu_p N_p} \int D\rho_s D\rho_m D\eta \int D\psi_s D\psi_m D\psi_\eta \\ &\quad \times \exp \left[- \int d\mathbf{r} \chi \rho_A \rho_{Bm} + i\psi_s \cdot (\rho_s - \hat{\rho}_{As}) \right. \\ &\quad \left. + i\psi_m \cdot \{\rho_m - (\hat{\rho}_{Am} + \hat{\rho}_{Bm})\} + i\psi_\eta \cdot \{\eta - (\hat{\rho}_{Am} - \hat{\rho}_{Bm})\} \right] \end{aligned} \quad (2.60)$$

となる。ここで、更に導入された c-数 ρ_A, ρ_{Bm} は、

$$\begin{aligned} \rho_A &= \rho_s + 0.5(\rho_m + \eta), \\ \rho_{Bm} &= 0.5(\rho_m - \eta) \end{aligned} \quad (2.61)$$

のように、 ρ_m と η で表される変数である。

まず、低分子系の補助ポテンシャル場 ψ_s に関しては、1 章の形式 B で行った見積もり法を採用する。また、高分子寄与分に関しても、(2.18) と同様に、

$$\mathcal{Q}_d\{\psi_m, \psi_\eta\} = \int \tilde{D}\mathbf{R}(s) \exp[-i\psi_m \cdot \hat{\rho}_m - i\psi_\eta \cdot \hat{\eta}] \quad (2.62)$$

と置く。このとき、(2.60) はさらに、(2.17) に類似した表現へと読み替えられる：

$$\begin{aligned} e^{-\Omega} &= \int D\rho_s D\rho_m D\eta \int D\psi_m D\psi_\eta \exp \left[-\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \chi \rho_A \rho_{Bm} \right. \\ &\quad \left. + \int d\mathbf{r} \rho_s \ln \rho_s - \rho_s + \mu_s \rho_s + i\psi_m \cdot \rho_m + i\psi_\eta \cdot \eta + e^{\mu_p} \mathcal{Q}_d\{\psi_m, \psi_\eta\} \right]. \end{aligned} \quad (2.63)$$

さらに簡単化して、密度汎関数積分表示に帰着させるためには、homopolymer 系（形式 Ph）と同様に、ポテンシャル場を停留解で置き換えれば良い：

$$\begin{aligned} e^{-\Omega} &= \int D\rho_s D\rho_m D\eta \exp[-\mathcal{F}_{Pd}\{\rho_m, \eta\}] \\ \mathcal{F}_{Pd} &= \int d\mathbf{r} \chi \rho_A \rho_{Bm} + \rho_s \ln \rho_s - \rho_s - \mu_s \rho_s \\ &\quad - i\psi_m^* \cdot \rho_m - i\psi_\eta^* \cdot \eta - e^{\mu_p} \mathcal{Q}_d\{\psi_m^*, \psi_\eta^*\}. \end{aligned} \quad (2.64)$$

ここで、 ψ_m^*, ψ_η^* は、下記の方程式を満たす ρ_m, η の汎関数である：

$$\rho_m(\mathbf{r}) = e^{\mu_p} \int \tilde{D}\mathbf{R}(s) \hat{\rho}_m(\mathbf{r}) \exp [-i \psi_m^* \cdot \hat{\rho}_m - i \psi_\eta^* \cdot \hat{\eta}], \quad (2.65)$$

$$\eta(\mathbf{r}) = e^{\mu_p} \int \tilde{D}\mathbf{R}(s) \hat{\eta}(\mathbf{r}) \exp [-i \psi_m^* \cdot \hat{\rho}_m - i \psi_\eta^* \cdot \hat{\eta}] \quad (2.66)$$

そういうわけで、残された問題は、homopolymer 系の場合と同じで、方程式 (2.65, 2.66) の解法である。この手続きに、homopolymer 系との相違点が見られる。

まず、2.4.1 節と同様に、ポテンシャル場を Taylor 展開しよう。このとき ψ_m は、先ほどの (2.28) と同様に、 ρ_m に近い任意の濃度 ρ_{0m} で、

$$\frac{\mu_p}{n} - \psi_{0m} = \frac{1}{n} \ln \frac{\rho_{0m}}{n} \quad (2.67)$$

と表されるオフセット分 ψ_{0m} を分離しておく：

$$\psi_m^*(\mathbf{r}) = \psi_{0m} + \Delta\psi_m(\mathbf{r}). \quad (2.68)$$

すると (2.65) は、(2.29, 2.34) と同タイプの式に書き換えられる：

$$\begin{aligned} \rho_m(\mathbf{r}) = \rho_{0m} + \frac{\rho_{0m}}{n} & \left[\int d\mathbf{r}' \int ds dt \ G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s - t) \{-\Delta\psi_m(\mathbf{r}')\} \right. \\ & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \int ds dt du \ G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s - t) \{-\Delta\psi_m(\mathbf{r}')\} \\ & \quad \times G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''; t - u) \{-\Delta\psi_m(\mathbf{r}'')\} + \dots \left. \right]. \end{aligned} \quad (2.69)$$

ここで、理想鎖に関する平均値 $\langle \dots \rangle_0$ ¹⁴ に関して、

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\eta}(\mathbf{r}') \rangle_0 = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\eta}(\mathbf{r}') \hat{\eta}(\mathbf{r}'') \rangle_0 \dots = 0 \quad (2.70)$$

が成立することを利用した。

一方、(2.66) も、

$$\langle \hat{\eta}(\mathbf{r}) \rangle_0 = \langle \hat{\eta}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle_0 = \langle \hat{\eta}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \hat{\rho}(\mathbf{r}'') \rangle_0 = \dots = 0 \quad (2.71)$$

なので、Taylor 展開すると、

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{0m}}{n} \left[\int d\mathbf{r}' \langle \hat{\eta}(\mathbf{r}) \hat{\eta}(\mathbf{r}') \rangle_0 \{-i \psi_\eta^*(\mathbf{r}')\} + \dots \right] \quad (2.72)$$

と簡単になる。

まず、 $\Delta\psi_m$ に関する方程式 (2.69) を、(2.29) と比較してみよう。すると、(2.69) は、実は、homopolymer 溶液の停留方程式に他ならないことがわかる。従って、 ψ_m^* については、前節の形式 Ph の結果 (2.47) をそのまま用いれば良いのである。すると (2.64) は、さらに、

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{Pd} = & \int d\mathbf{r} \chi \rho_A \rho_{Bm} + \rho_s \ln \rho_s - \rho_s - \mu_s \rho_s - \mu_p \frac{\rho_m}{n} + \frac{\rho_m}{n} \ln \frac{\rho_m}{n} \\ & + \int d\mathbf{r} C \frac{(\nabla \rho_m)^2}{\rho_m} - i \psi_\eta^* \cdot \eta - e^{\mu_p} \mathcal{Q}_d \{\psi_m^*, \psi_\eta^*\} \quad (C = 1/24 \text{ or } 1/36). \end{aligned} \quad (2.73)$$

¹⁴ (2.8) と同様の記法である。

となる。ここで、(2.56) で言うところの補正項 $\Delta\mathcal{F}_{Ph}$ は、簡単のため、省略した。

つまり、diblock copolymer 溶液系（形式 Pd）に固有の計算は、方程式 (2.69, 2.72) から、 ψ_η^* の解を見つける部分だけである。これが、次節の主題である。その結果、diblock copolymer 系のハミルトニアン \mathcal{F}_{Pd} が与えられる。

2.5.3 \mathcal{F}_{Pd} の汎関数形

(2.72) を、任意の濃度 ρ_{0m} に依存しない形にしたい。そのために、 $\eta(\mathbf{r})/\rho_m(\mathbf{r})$ を取ることとしよう。すると、(2.69, 2.72) より、

$$\frac{\eta(\mathbf{r})}{\rho_m(\mathbf{r})} = \frac{1}{n} \int d\mathbf{r}' \langle \hat{\eta}(\mathbf{r}) \hat{\eta}(\mathbf{r}') \rangle_0 \{-i\psi_\eta^*(\mathbf{r})\} + \mathcal{O} \left[\frac{\rho_m(\mathbf{r}) - \rho_{0m}}{\rho_{0m}} \right], \quad (2.74)$$

が得られる。これより、 ψ_η の最低次解は、

$$\int d\mathbf{r}' \langle \hat{\eta}(\mathbf{r}) \hat{\eta}(\mathbf{r}') \rangle_0 \Gamma_\eta^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \quad (2.75)$$

で与えられる $\Gamma_\eta^{(2)}$ を用いて、

$$-i\psi_\eta^*(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \Gamma_\eta^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\eta(\mathbf{r}')}{\rho_m(\mathbf{r}')} \quad (2.76)$$

と書けることがわかる。

そこで、 $\Gamma_\eta^{(2)}$ の具体的表現を与えよう。(2.75) より、フーリエ変換した \mathbf{p} -空間上では、

$$\Gamma_\eta^{(2)}(\mathbf{p}) = \frac{n}{\langle \hat{\eta}(\mathbf{p}) \hat{\eta}(-\mathbf{p}) \rangle_0} \quad (2.77)$$

と与えられるので、 $\langle \hat{\eta}(\mathbf{p}) \hat{\eta}(-\mathbf{p}) \rangle_0$ がわかれば良い。章末に示した計算によれば、パラメータ付きの Debye 関数 $D(f, x)$ 、

$$D(f, x) = \frac{2}{x^2} (fx + e^{-fx} - 1), \quad x = np^2/6 \quad (2.78)$$

を用いて、

$$\langle \hat{\eta}(\mathbf{p}) \hat{\eta}(-\mathbf{p}) \rangle_0 = 4n^2 \left[D(0.5, x) - \frac{1}{4} D(1, x) \right] \quad (2.79)$$

と与えられる。従って、(2.77) より、

$$\Gamma_\eta^{(2)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{4n} \left[D(0.5, x) - \frac{1}{4} D(1, x) \right]^{-1} \quad (2.80)$$

が得られる。

このままでは扱いづらいので、Ohta-Kawasaki により最初に提唱された近似式 [24] を用いよう。すなわち、長波長・短波長の両極限において、

$$\left[D(0.5, x) - \frac{1}{4} D(1, x) \right]^{-1} \approx \begin{cases} 24/x & p \rightarrow 0 \\ 2x & p \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (2.81)$$

なので、(2.80) で与えられる $\Gamma_\eta^{(2)}$ を、これらの和で与えられるものとして、

$$\Gamma_\eta^{(2)}(p, -p) = \frac{36}{n^2} p^{-2} + \frac{1}{12} p^2 \quad (2.82)$$

と近似する。上式の実空間表現は、

$$\nabla^2 \mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.83)$$

を満たすグリーン関数 $\mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を用いて、

$$\Gamma_\eta^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{36}{n^2} \mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \frac{1}{12} \nabla^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.84)$$

である。

以上より、停留解 ψ_η^* は、(2.76, 2.84) で表されることがわかった。次に、この ψ_η^* を、(2.73) に代入するわけだが、そのためには、(2.73) の最後 2 項を更に書き直す必要がある。まず、最終項を以下のように展開しよう：

$$\begin{aligned} e^{\mu_p} \mathcal{Q}_d\{\psi_m^*, \psi_\eta^*\} &= e^{\mu_p} \int \tilde{D}\mathbf{R}(s) \exp[-i \psi_m^* \cdot \hat{\rho}_m] \\ &\quad - \frac{1}{2} e^{\mu_p} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \int \tilde{D}\mathbf{R}(s) \hat{\eta}(\mathbf{r}) \hat{\eta}(\mathbf{r}') \psi_\eta^*(\mathbf{r}) \psi_\eta^*(\mathbf{r}') e^{-i \psi_m^* \cdot \hat{\rho}_m}, \\ &= \int d\mathbf{r} \frac{\rho_m}{n} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} i \psi_\eta^*(\mathbf{r}) \frac{\rho_{0m}}{n} \left[\int d\mathbf{r}' \langle \hat{\eta}(\mathbf{r}) \hat{\eta}(\mathbf{r}') \rangle_0 \{i \psi_\eta^*(\mathbf{r}')\} \right] + \cdots \\ &= \int d\mathbf{r} \frac{\rho_m}{n} - \frac{1}{2} i \psi_\eta^* \cdot \eta. \end{aligned} \quad (2.85)$$

これと (2.74) を合わせると、

$$-i \psi_\eta^* \cdot \eta - e^{\mu_p} \mathcal{Q}_d\{\psi_p^*, \psi_\eta^*\} = - \int d\mathbf{r} \frac{\rho_m}{n} - \frac{1}{2} i \psi_\eta^* \cdot \eta \quad (2.86)$$

となる。ここで右辺最終項は、停留解 (2.76, 2.84) より、

$$-\frac{1}{2} i \psi_\eta^* \cdot \eta = \frac{18}{n^2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \eta(\mathbf{r}) \mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\eta(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r}')} + \frac{1}{24} \int d\mathbf{r} |\nabla \eta(\mathbf{r})| \cdot \left| \nabla \frac{\eta(\mathbf{r})}{\rho_m(\mathbf{r})} \right|, \quad (2.87)$$

である。

(2.73, 2.86, 2.87) の結果を集めると、 \mathcal{F}_{Pd} の最終表現が得られる：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{Pd} &= \int d\mathbf{r} \chi \rho_A \rho_{Bm} + \rho_s \ln \rho_s - \rho_s - \mu_s \rho_s - \mu_p \frac{\rho_m}{n} + \frac{\rho_m}{n} \ln \frac{\rho_m}{n} - \frac{\rho_m}{n} \\ &\quad + \int d\mathbf{r} C \frac{(\nabla \rho_m)^2}{\rho_m} + \frac{1}{24} |\nabla \eta(\mathbf{r})| \cdot \left| \nabla \frac{\eta(\mathbf{r})}{\rho_m(\mathbf{r})} \right| + \frac{18}{n^2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \eta(\mathbf{r}) \mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\eta(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r}')} \\ &\quad (C = 1/24 \text{ or } 1/36). \end{aligned} \quad (2.88)$$

2.5.4 形式 Pd のまとめ

以上の様に、homopolymer 系と同様の方針で、補助ポテンシャル場の停留解を見積もった結果、diblock copolymer 溶液のグラントポテンシャルに関する、新しい密度汎関数積分形式（形式 Pd）が得られた。すなわち、形式 Pd は、上式 (2.88) で与えられるハミルトニアン \mathcal{F}_{Pd} を用いて、

$$e^{-\Omega} = \int D\rho \exp[-\mathcal{F}_{Pd}\{\rho\}] \quad (2.89)$$

と表される。

形式 Pd のハミルトニアン \mathcal{F}_{Pd} が、従来形式と異なる点は、以下の 2 点である：

- 高分子濃度 ($\propto \rho_m$) に関する汎関数形が、homopolymer 系と同様に、Flory-Huggins-de Gennes (or Lifshitz) タイプに帰着することが示されている；モデル関数として、先験的に導入することは従来も行われてきているが、第 1 原理的正当化はこれまでなされてなかった¹⁵。
- 異種モノマー間の濃度差 η に関する汎関数形は、一見すると従来と同タイプである。すなわち、勾配項 [(2.88) の最後から 2 番目の項] として表される A,B-block それぞれの形態エントロピーによる寄与、および、長距離相互作用項 [(2.88) の最終項] として表される A,B-block の連結に起因したエントロピー弾性の寄与¹⁶の、総和として与えられている¹⁷。しかしながら、よく見ると、各項の係数は $1/\rho_m(\mathbf{r})$ に比例しており、位置依存性を持っている。すなわち、我々の結果は、濃度差 η に由来する寄与 [(2.88) の右辺最後の 2 項] は、高分子濃度 ρ_m/n に依存することを示している。この結果は、従来法では決して得られない。ところが、このような ρ_m と η の密接な相関は、溶液系、とりわけ高分子ミセル系などにおいては、本質的に重要な効果である。なぜなら、溶液系では、ミセルあるいは高分子凝集体を形成し、ある局在した空間にしか高分子が存在しない、という状況がしばしば出現するからである。このような場合、溶融体のように系全体にわたって η が空間変調するのではないため、 η の空間変調は高分子局所濃度 $\rho_m(\mathbf{r})/n$ に強く依存すべきなのである。形式 Pd の汎関数形は、そのような効果を考慮した表現になっている。

¹⁵しかしながら、本節の冒頭でも述べたように、Flory-Huggins-de Gennes が提唱したような対数形式で表される高分子の並進エントロピーは、溶液系、とりわけ高分子ミセル系などにおいては、本質的に重要である。

¹⁶stoichiometry から理解する立場もあるが [33]、ここでは、de Gennes 流の解釈（ゲルの分極項）[34] に従った。

¹⁷良く知られているように、この 2 つの寄与の短距離的・長距離的という相反する性質が、 η の空間変調（すなわち、A,B モノマーのミクロ相分離）をもたらす原動力である [24]。

計算の詳細

(2.29) の詳細表現

(2.44) の導出には、(2.29) の詳細表現が不可欠である。まず、(2.22) のポテンシャル場を (2.28) のように分離したときの式を、展開せず書いておこう：

$$\begin{aligned}\rho &= e^{\mu-i(n\psi_0)} \int_0^n ds \tilde{q}(\mathbf{r}, s) \tilde{q}^\dagger(\mathbf{r}, s), \\ \tilde{q}(\mathbf{r}, s) &= \int \tilde{D}\mathbf{R}(t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}(s)] \exp \left[-i \int_0^s dt \Delta\psi(\mathbf{R}(t)) \right]\end{aligned}\quad (2.90)$$

この右辺を展開するということは、すなわち、 \tilde{q} , \tilde{q}^\dagger を下記のように表すということである：

$$\begin{aligned}\tilde{q}(\mathbf{r}, s) &= 1 + \int d\mathbf{r}' \int_0^s dt G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s - t) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}')\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \int_0^s dt du G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s - t) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}')\} G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''; t - u) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}'')\} \\ \tilde{q}^\dagger(\mathbf{r}, s) &= 1 + \int d\mathbf{r}' \int_s^n dt G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}; t - s) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}')\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \int_s^n dt du G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}; t - s) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}')\} G_0(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'; u - t) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}'')\}\end{aligned}$$

これらを (2.90) に代入すると、以下の通りになる。 $\Delta\psi^2$ の項が、より詳しく書かれている。 \mathbf{r} の位置に注意されたい：

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= n e^{\mu-i(n\psi_0)} + e^{\mu-i(n\psi_0)} \left[\int d\mathbf{r}' \int_0^n ds dt G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s - t) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}')\} \right. \\ &\quad + \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \int_0^n ds \int_0^s dt \int_0^t du G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; s - t) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}')\} G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''; t - u) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}'')\} \\ &\quad + \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \int_0^n dt \int_0^t ds \int_0^s du G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}; t - s) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}')\} G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}''; s - u) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}'')\} \\ &\quad \left. + \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \int_0^n du \int_0^u dt \int_0^t ds G_0(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'; u - t) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}')\} G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}; t - s) \{-i\Delta\psi(\mathbf{r}'')\} \right].\end{aligned}\quad (2.91)$$

(2.44) の導出

(2.42) の右辺の第 2, 3 項をフーリエ変換表示しよう。まず、第 2 項である。 $\ln \rho/n$ のフーリエ変換を $f(p_i)$, ($i = 1, 2, 3$) と置くと、

$$\frac{\rho_0}{n^3} \prod_{i=1\sim 3} \sum_{p_i} e^{i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}} 2S_0(p_1) \Gamma^{(3)}(p_1, p_2, p_3) f(p_2) f(p_3) \delta[\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3]\quad (2.92)$$

と書き直される。

一方、(2.42) の右辺第 3 項は、(2.91) の詳細表示 (右辺最後の 3 行) に対応して、さらに 3 分

割される。上から、I, II, III と置くと、これらのフーリエ変換表示は下記のようになる：

$$\begin{aligned}
 \text{I} &= \frac{\rho_0}{n^3} \prod_{i=1 \sim 3} \sum_{\mathbf{p}_i} e^{i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}} S_0^{(3)}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \Gamma(\mathbf{p}_3) \Gamma(\mathbf{p}_2) f(\mathbf{p}_2) f(\mathbf{p}_3) \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3) \\
 \text{II} &= \frac{\rho_0}{n^3} \prod_{i=1 \sim 3} \sum_{\mathbf{p}_i} e^{i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}} S_0^{(3)}(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) \Gamma(\mathbf{p}_2) \Gamma(\mathbf{p}_3) f(\mathbf{p}_2) f(\mathbf{p}_3) \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3) \\
 \text{III} &= \frac{\rho_0}{n^3} \prod_{i=1 \sim 3} \sum_{\mathbf{p}_i} e^{i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}} S_0^{(3)}(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1) \Gamma(\mathbf{p}_3) \Gamma(\mathbf{p}_2) f(\mathbf{p}_2) f(\mathbf{p}_3) \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3).
 \end{aligned} \tag{2.93}$$

ここで、 $\Gamma(\mathbf{p}_2)$, $\Gamma(\mathbf{p}_3)$ の自由度に起因した数因子 2 が表れないのは、 $S_0^{(3)}$ の変数が Γ の変数を規定するためである。

本文で述べたように、 $\Gamma^{(3)}$ の関数形は、(2.91) の第 2 項以降が消えるという条件から決まる。この条件は、言い換えれば、(2.92) と (2.93) で表される I, II, III の総和が等しいという条件である。従って、 $e^{i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{p}_2) f(\mathbf{p}_3)$ に比例する項を拾い出せば、

$$\begin{aligned}
 &2S_0(\mathbf{p}_1) \left[\Gamma^{(3)}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) + \Gamma^{(3)}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_2) \right] \\
 &= \left[S_0^{(3)}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + S_0^{(3)}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3) \right] \Gamma(\mathbf{p}_3) \Gamma(\mathbf{p}_2) \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3) \\
 &\quad + \left[S_0^{(3)}(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) + S_0^{(3)}(\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_2) \right] \Gamma(\mathbf{p}_2) \Gamma(\mathbf{p}_3) \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3) \\
 &\quad + \left[S_0^{(3)}(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1) + S_0^{(3)}(\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_1) \right] \Gamma(\mathbf{p}_2) \Gamma(\mathbf{p}_3) \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)
 \end{aligned} \tag{2.94}$$

となる。右辺を三分割したが、これらはそれぞれ、上式の I, II, III に対応している。

(2.94) から、問題の (2.44) 式を導くためには、さらに、以下の 2 点に留意する必要がある。すなわち、まず第 1 点は、次節で見ると、 $S_0^{(3)}$ が $S_0^{(3)}(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) = S_0^{(3)}(\mathbf{p}_j, \mathbf{p}_i)$ という対称性を有する点である。さらに、後で逆フーリエ変換する際には、 $\Gamma^{(3)}$ の変数の順序が違ってても、同じ結果を与えることを考慮すると、(2.94) は、結局、下記のように簡単化される：

$$\begin{aligned}
 &4S_0(\mathbf{p}_1) \Gamma^{(3)}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) \\
 &= 2\Gamma(\mathbf{p}_2) \Gamma(\mathbf{p}_3) \left[S_0^{(3)}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + S_0^{(3)}(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) + S_0^{(3)}(\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_1) \right] \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)
 \end{aligned} \tag{2.95}$$

これと (2.38) より、(2.44) が得られる。

(2.46) の導出

S_0 は、(2.40) で与えられることがわかっている。つまり、 $S_0^{(3)}$ の計算さえすれば良い。これは、以下のように簡単に実行される：(2.45) より、

$$S_0^{(3)}(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) = \int_0^n ds \int_0^s dt \int_0^t du e^{-p_i^2(s-t)/6} e^{-p_j^2(t-u)/6} \tag{2.96}$$

と書けるので、積分すると、

$$S_0^{(3)}(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) = \frac{n^3}{2} \frac{D(\mathbf{x}_j) - D(\mathbf{x}_i)}{x_i - x_j} \tag{2.97}$$

となる。最後に、(2.40) と (2.97) を (2.44) に代入すれば、(2.46) が得られる。

(2.47) の導出

(2.31) を $\Gamma, \Gamma^{(3)}$ のフーリエ変換表示を用いて表そう：

$$\begin{aligned}
& \frac{\mu}{n} - i\psi^*\{\rho(\mathbf{r})\} \\
&= \frac{1}{n} \sum_{\mathbf{p}} \int d\mathbf{r}' \Gamma^{(2)}(p) e^{-i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \ln \frac{\rho(\mathbf{r}')}{n} \\
&\quad + \frac{1}{n^2} \sum_{\mathbf{p}_1 \sim \mathbf{p}_3} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \Gamma^{(3)}(p_1, p_2, p_3) e^{-i(\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{r}+\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{r}'+\mathbf{p}_3\cdot\mathbf{r}'')} \ln \frac{\rho(\mathbf{r}')}{n} \ln \frac{\rho(\mathbf{r}'')}{n} \\
&\hspace{25em} \times \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3) \\
&= \frac{1}{n} \sum_{\mathbf{p}} \Gamma^{(2)}(p) f(p) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} + \frac{1}{n^2} \sum_{\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3} \Gamma^{(3)}(p_1, p_2, p_3) f(-p_2) f(-p_3) e^{i\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{r}+i\mathbf{p}_3\cdot\mathbf{r}} \quad (2.98)
\end{aligned}$$

$\Gamma, \Gamma^{(3)}$ のフーリエ変換の具体的表式 (2.41, 2.46) を代入すると、さらに、

$$\begin{aligned}
& \frac{\mu}{n} - i\psi^*\{\rho(\mathbf{r})\} \\
&= \frac{1}{n} \sum_{\mathbf{p}} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} D^{-1}(R^2 p^2) f(p) - \frac{1}{2n} \sum_{\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3} e^{i\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{r}+i\mathbf{p}_3\cdot\mathbf{r}} \\
&\times \left[D^{-1}\{R^2(\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)^2\} \frac{D^{-1}(R^2 p_2^2) - D^{-1}(R^2 p_3^2)}{R^2 p_2^2 - R^2 p_3^2} \right. \\
&\quad + D^{-1}(R^2 p_2^2) \frac{D^{-1}(R^2 p_3^2) - D^{-1}(R^2(\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)^2)}{R^2 p_3^2 - R^2(\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)^2} \\
&\quad \left. + D^{-1}(R^2 p_3^2) \frac{D^{-1}(R^2(\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)^2) - D^{-1}(R^2 p_2^2)}{R^2(\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)^2 - R^2 p_2^2} \right] f(-p_2) f(-p_3) \quad (2.99)
\end{aligned}$$

となる。ここで、 $R^2 = n/6$ と与えられるガウス鎖の慣性半径 R を導入した。

次に、実空間表現に持っていきたい。まず、

$$\begin{aligned}
p^2 f(p) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} &= -\nabla^2 \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n}, \\
(\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)^2 f(p_2) f(p_3) e^{i\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{r}+i\mathbf{p}_3\cdot\mathbf{r}} &= -\ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} (\nabla + \nabla)^2 \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n}, \quad (2.100)
\end{aligned}$$

等となることを確認しておこう。これと、Debye 関数が p^2 のべき級数式になることに留意すると、結局、(2.99) は (2.47) と読み替えられる。

(2.50) の導出

(2.49) の展開式を用いると、(2.47) より下記が得られる：

$$\begin{aligned}
& \rho(\mathbf{r}) \frac{\mu}{n} - i\rho(\mathbf{r})\psi^*\{\rho(\mathbf{r})\} \\
&= \frac{1}{n} \left(1 - \frac{1}{2} R^2 \nabla^2 \right) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} - \frac{1}{2n} \left(1 - \frac{1}{2} R^2 \nabla^2 \right) \left[\ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \left(\frac{1}{2} \right) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \right] \\
&\hspace{15em} - \frac{1}{2n} \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \left(1 - \frac{1}{2} R^2 \nabla^2 \right) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \quad (2.101)
\end{aligned}$$

さらに、

$$\begin{aligned}
\rho \nabla^2 \ln \frac{\rho}{n} &= \nabla^2 \rho - \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho}, \\
\rho \ln \frac{\rho}{n} \nabla^2 \ln \frac{\rho}{n} &= \nabla^2 \rho \ln \frac{\rho}{n} - \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \ln \frac{\rho}{n} \\
&= \nabla \cdot (\nabla \rho \ln \frac{\rho}{n}) - \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} - \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \ln \frac{\rho}{n} \\
\rho \nabla^2 \left[\ln \frac{\rho}{n} \left(\frac{1}{2} \right) \ln \frac{\rho}{n} \right] &= \rho \nabla \cdot \left[\ln \frac{\rho}{n} \frac{\nabla \rho}{\rho} \right] = \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} + \rho \ln \frac{\rho}{n} \nabla^2 \ln \frac{\rho}{n} \\
&= \nabla \cdot (\nabla \rho \ln \frac{\rho}{n}) - \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \ln \frac{\rho}{n},
\end{aligned} \tag{2.102}$$

等の式変形に留意すると、(2.101) は、

$$\begin{aligned}
&\rho(\mathbf{r}) \frac{\mu}{n} - i\rho(\mathbf{r})\psi^*\{\rho(\mathbf{r})\} \\
&= \frac{1}{n} \ln \frac{\rho}{n} + \frac{R^2}{4n} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} - \frac{3}{4n} \left(\ln \frac{\rho}{n} \right)^2 - \frac{R^2}{2n} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \ln \frac{\rho}{n}
\end{aligned} \tag{2.103}$$

と書きかえられる。これを (2.48) に代入すると (2.50) が得られる。

(2.53) の導出

(2.49) の展開式を用いると、(2.47) より下記が得られる。ただし、 $\mathcal{O}[\nabla^2]$ までを記す：

$$\begin{aligned}
&\rho(\mathbf{r}) \frac{\mu}{n} - i\rho(\mathbf{r})\psi^*\{\rho(\mathbf{r})\} \\
&= \frac{1}{n} \left(1 - \frac{1}{3} R^2 \nabla^2 \right) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \\
&\quad - \frac{1}{2n} \left(1 - \frac{1}{3} R^2 \nabla^2 \right) \left[\ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{R^2}{36} (\nabla^2 + \nabla^2) \right\} \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \right] \\
&\quad - \frac{1}{n} \left(1 - \frac{1}{3} R^2 \nabla^2 \right) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n} \left[\frac{1}{3} - \frac{R^2}{36} \{ (\nabla + \nabla)^2 + \nabla^2 \} \right] \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{n}
\end{aligned} \tag{2.104}$$

(2.102) と

$$\frac{\rho}{2} \ln \frac{\rho}{n} (\nabla + \nabla)^2 \ln \frac{\rho}{n} = \rho \nabla^2 \left[\ln \frac{\rho}{n} \left(\frac{1}{2} \right) \ln \frac{\rho}{n} \right] \tag{2.105}$$

に留意すると、(2.104) は、

$$\begin{aligned}
&\rho(\mathbf{r}) \frac{\mu}{n} - i\rho(\mathbf{r})\psi^*\{\rho(\mathbf{r})\} \\
&= \frac{1}{n} \ln \frac{\rho}{n} + \frac{R^2}{6n} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} - \frac{1}{2n} \left(\ln \frac{\rho}{n} \right)^2 - \frac{R^2}{3n} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \ln \frac{\rho}{n}
\end{aligned} \tag{2.106}$$

と書きかえられる。これを (2.48) に代入すると (2.53) が得られる。

(2.79) の導出

$\langle \hat{\eta}\hat{\eta} \rangle_0$ を、 $\hat{\rho}_{Am}$, $\hat{\rho}_{Bm}$ を用いて、

$$\langle \hat{\eta}\hat{\eta} \rangle_0 = \langle \hat{\rho}_{Am} \hat{\rho}_{Am} \rangle_0 + \langle \hat{\rho}_{Bm} \hat{\rho}_{Bm} \rangle_0 - 2\langle \hat{\rho}_{Am} \hat{\rho}_{Bm} \rangle_0 \quad (2.107)$$

と書き直す。ここで、あからさまな表現は、それぞれ、

$$\begin{aligned} \langle \hat{\rho}_{Am} \hat{\rho}_{Am} \rangle_0 &= \int_0^{n/2} ds \int_0^{n/2} dt \exp(-p^2|s-t|/6), \\ \langle \hat{\rho}_{Bm} \hat{\rho}_{Bm} \rangle_0 &= \int_{n/2}^n ds \int_{n/2}^n dt \exp(-p^2|s-t|/6), \\ \langle \hat{\rho}_{Am} \hat{\rho}_{Bm} \rangle_0 &= \int_{n/2}^0 ds \int_{n/2}^n dt \exp(-p^2|s-t|/6), \end{aligned} \quad (2.108)$$

である。上式の積分を行うと、(2.78) を用いて、

$$\begin{aligned} \langle \hat{\rho}_{Am} \hat{\rho}_{Am} \rangle_0 &= \langle \hat{\rho}_{Bm} \hat{\rho}_{Bm} \rangle_0 = n^2 D(0.5, x) \\ \langle \hat{\rho}_{Am} \hat{\rho}_{Bm} \rangle_0 &= 0.5n^2 D(1, x) - n^2 D(0.5, x) \end{aligned} \quad (2.109)$$

と書けるので、これらを (2.107) に代入すると (2.79) が得られる。

第II部 具体的諸問題への適用

第II部の概要

裸のポテンシャル表現（形式B）を非対称性電解質溶液に、直接相関関数による表現（形式D）を剛体球ガラスに、それぞれ適用した。以下では、これらの適用理由・成果概要について述べる。

形式B → 非対称クーロン系

(i) 強結合描像の紹介

ここで言う非対称クーロン系とは、球、棒、平面状の高分子イオン（多電荷担体）と低分子イオン（解離したカウンターイオン・添加塩）の混合溶液系を指す。特徴は、帯電量やサイズが非対称な点にある。本系では、近年次々と、種々の新奇な物性が見出されている。それらの現象は、大きく分けて二つに分類される [36, 37]：高分子イオン実効電荷の大きい符号反転 (giant inversion)、および、同符号高分子イオン間に働く長距離引力である。

最近、この種の現象を説明しようとする理論的試みが、精力的に行われている。その結果、ここ数年、とりわけ物理コミュニティの理論家の間で共有され始めている認識は、下記の通りである [36, 38, 39]：

- **Poisson-Boltzmannアプローチの非有効性**； 弱結合（高温）近似解である Poisson-Boltzmann 方程式解に、Oosawa 流の補正項 [35] を加えていったとしても、例えば、同符号間長距離引力は導出されない。
- **室温におけるエネルギー支配的（低温的）現象**； 多価カウンターイオン（価数 $z > 2$ ）の場合、室温・水中でも、高分子イオン表面への全吸着が基底状態である。Poisson-Boltzmann アプローチの立場から見ると、このことは、遮蔽長が1分子オーダであることに相当している。すなわち、全吸着による energy gain が、局在による entropy cost を凌駕しているのである。
- **吸着カウンターイオン間相関の重要性**； 吸着カウンターイオン達は、荷電表面上を自由に動く2次元プラズマを形成する。このとき更に生じる、プラズマの相関エネルギー得が、新奇物性の起源であると考えられている。

第3章で取り上げる“強結合描像”とは、上記立場の理論を総称したものである。

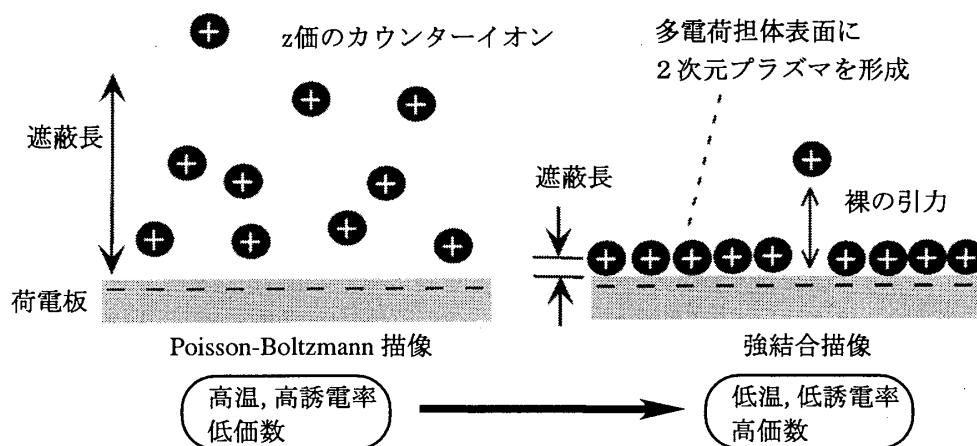


図 II-1：強結合描像

(ii) 問題設定、および、第3章の成果

上述のような遮蔽長をキーワードにした説明は、強結合描像の自然さを理解するのには適している。しかしこのままでは、Poisson-Boltzmann アプローチとの違いが見えにくい。

強結合描像のユニークさは、実は、上記前提に基づいて展開される理論の詳細にある。この描像では、極めて直観的な議論を経由して、以下のような、Poisson-Boltzmann 描像とは全く異なる取り扱いを正当化している [36, 38]：

高分子イオン表面近傍での非遮蔽性；表面近傍の低分子イオン達は、高分子イオンの持つ反対符号の電荷が作る、遮蔽されていない裸の引力ポテンシャル下にあると仮定している。

もちろん、この非遮蔽性の主張だけならば、強結合描像の図をしばらく眺めていると、妥当な議論のようにも思えてくる。しかし、かなりの直観的考察が必要であることも事実である。

第3章では、強結合描像のこのような直観的議論の詳細が、形式 B を用いることにより、数式的に正当化できることを示す。その際の本質的な新奇性は、密度汎関数積分形式 B から出発した点にある。強結合領域の取扱いは、これにより、ポテンシャル場表現の sine-Gordon 形式經由よりも、はるかに見通しが良くなる。その結果、強結合展開が可能となる。さらに、この摂動展開法を用いると、強結合極限における、同符号荷電体（板、棒）間の長距離引力式も導出される。

形式 D → 剛体球ガラス

(i) 第4章の関心事

次ページの図 II-2 は、1 成分・剛体球系の圧力 (P)–体積分率 (ϕ) 平面に示した相図である [40]。ここで、点線は準安定線である。本章で関心のある剛体球ガラスは、この準安定線上に存在する。すなわち、結晶化の進行度よりも速く圧縮していくと、点線に沿って、過冷却状態からガラスへと変化していく。

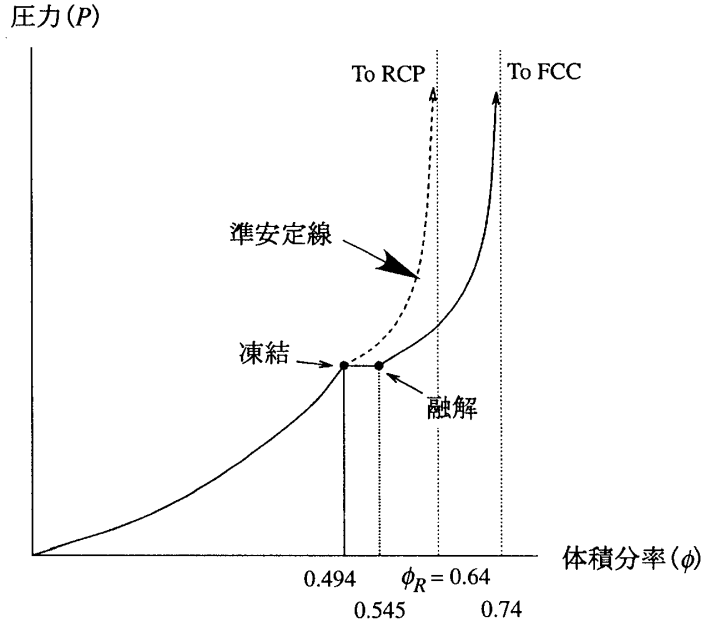


図 II-2 : 剛体球系の相図

ガラスの特質は、凍結された密度不均一性にある [41]。これが、平均密度場 $\{\rho\}$ を変数とする理論が有効であると思われる理由である。従来の密度汎関数理論では、剛体球ガラスの圧力は、下記のように表されてきた [42, 43] :

$$P\{\rho\} = P_0 + \Delta P_{RY},$$

$$\Delta P_{RY} = \int d\mathbf{r} [\rho(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_l} - \{\rho(\mathbf{r}) - \rho_l\}]$$

$$- \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\rho(\mathbf{r}) - \rho_l] C^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \rho_l) [\rho(\mathbf{r}') - \rho_l].$$

ここで、 P_0 は一様体積分率 ρ_l での液体の圧力を、また、 ΔP_{RY} は不均一性に起因した付加項を表している¹。この表現は、密度場 $\{\rho\}$ が既知の結晶相の研究では、圧倒的な成功を収めてきている。しかし、ガラスのような密度場が非周期系では、数あるアプローチ法の一つでしかない（具体的に、この先どう取り扱っているかは、4-3 節を参照）。何より、以下で述べるような、本質的な問題を抱えている。

それは、random close packing（これ以上圧縮できない、非結晶状態）の問題である。この状態は、相図で言えば、体積分率 $\phi_R = 0.64$ における準安定線の圧力発散に相当している。このような剛体球ガラスの圧力発散を、式 (2.110) から出発して示すことは難しい。さらに、もし発散を示せたとしても、その物理的機構は依然不透明なままである。

しかし、もし密度汎関数理論が剛体球ガラスを記述する枠組みとして有効であるのならば、random close packing が示唆する、下記のような問いに答えられなくてはならない：

- なぜ、剛体球ガラスは、最密充填よりもはるか手前で圧力発散するのか？

¹ 添え字 RY は、この表式の近似名 Ramakrishnan-Yossouff を示している。

- 剛体球ガラスの圧力発散点は、なぜ、履歴に依存するのであろうか？

密度汎関数理論の経路積分形式（形式 D）は、従来形式よりも、この点で優れている。

(ii) 第 4 章の成果

”序論”で述べたように、従来の汎関数積分形式では、剛体球系の揺らぎ効果の取り扱いができなかった。一方、形式 D を用いればそれが可能となる。これが、形式 D の最初の適用例として、剛体球系を取り上げる理由である。

形式 D により、ガラス系の密度揺らぎを計算する。その結果、密度揺らぎから求まる等温圧縮率 χ_T^g は、ガラスの不均一凍結密度の相関長 ξ_0 が発散することより消滅することがわかる：

$$\chi_T^g \rightarrow 0; \quad \xi_0 \rightarrow \infty. \quad (1)$$

因みに、等温圧縮率と圧力は

$$\chi_T^g \sim \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{N,T}^{-1}$$

のように関連付けられるため、上の圧縮率消滅は圧力発散と等価である。

上の結論式（1）が、前述の問いに答えを与えてくれる：

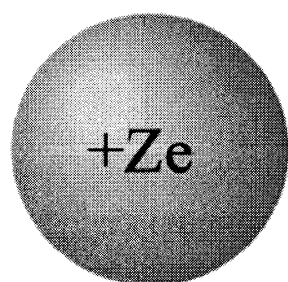
- **圧力発散機構：** 圧力は、最密充填されなくても、凍結密度の相関長がシステムサイズ程度に大きくなると発散する。このことから、**random close packing** とは、密度不均一性が系全体に広がった状態であることが示唆されるのである。
- **履歴依存性：** 上記機構に従えば、圧力発散点の履歴依存性は当然のように思われる；不均一密度の広がり方は、履歴に依存するはずである。

第3章 非対称クーロン系の強結合理論 — 形式B経由で (II部前半)

3.1 非対称クーロン系

電解質系の術語として、“asymmetric electrolytes”という言葉がある。これを「非対称性電解質」などと訳しても、今一つピントこないで、「非対称クーロン系」と名づけた。実際多くの場合、溶媒を誘電率 ϵ の均一媒体と見なしているため、クーロン一般系にはない電解質固有の問題は捨象されている。具体例は、以下の通り：荷電コロイド分散系（球・回転楕円体）、DNA などの高分子電解質溶液（棒・紐）、荷電膜系（面・円筒・中空球）。¹

マクロイオン(多電荷担体)



カウンターイオン



帯電量・サイズ非対称性

図 3.1: 非対称クーロン系

本稿の非対称クーロン系とは、上記のようなメゾスケールの荷電体（マクロイオン）とそれから解離した逆符号のミクロイオン（カウンターイオン）から成る系を指す。この系は、以下に詳述するように、帯電量とサイズに関する符号反転対称性が大きく破れている（図 3.1 も参照）：

- **Charge Asymmetry**： まず何より、帯電量の非対称性である。マクロイオン（多電荷担体）1 個当たりの荷電数 $|Z|$ が、 $|Z| \sim 10^3$ であるのに対して、解離した低分子イオン（カウンターイオン）の価数 z は、普通はせいぜい、2 価とか 3 価である： $|Z| \gg |z|$ 。従って本体近傍には、 $|Z/z| (\gg 1)$ 個ものカウンターイオンが集まらなくては、電気的中性条件が成立しない。この簡単な議論からもわかるように非対称クーロン系と、NaCl のような正負の電荷の価数が等しい simple electrolytes (or プラズマ) とは、峻別すべきである。
- **Size Asymmetry**： もう一つ、従来見落とされがちだったが、サイズの非対称性も存在する。例えばコロイドの場合、本体の直径 A が、 $1\mu\text{m}$ にも及ぶ場合があるのに対して、カ

¹ () 内はマクロイオンの形状。

ウンターイオンのそれ a は、水などの溶媒分子と同程度である： $A \gg a$ 。この排除体積の非対称性は、カウンターイオンは侵入できるが、本体はできない枯渇領域を作り出す。その結果、枯渇ゾーンでは、正負の電荷数のアンバランスが強制されてしまう。このような、静電的枯渇効果もまた、非対称クーロン系の特質である。

3.2 最近の動向

非対称クーロン系の、従来の対称クーロン系（代表例：食塩、プラズマ）にはない上述のような特質に関する理論的検討は、これまで不充分であった²。しかし最近、本系の新奇な振る舞いが、化学・バイオの分野で次々と見出されたのをきっかけに、これらの現象解明に向けた精力的研究が、物理分野においても行われている。

そこで以下では、まず、その現象の具体例を紹介する。その後、最近の新しい理論的動向について概観する。ここ数年受け入れられ始めている主張として、「非対称クーロン系の特異性を理解するには、クーロン相関の極めて強い領域（強結合領域）を記述する新しい理論的枠組みの創出が必要である。」—というものがある。理論概観の主眼は、現在提唱されているこの強結合描像を紹介することにある。

3.2.1 実験 [36, 37]

有機物を水に溶かす最も簡単な方法は、イオン化することである。実際、冒頭で例示したように、水溶性ソフトマターの多くが非対称クーロン系である。他にも、機能性材料として注目されている DNA-脂質複合系なども、非対称クーロン系としての特質が顕在化している一例である。これらの系において近年次々と見出されている、種々の新奇的な物性は、大きく分けて二つに分類される。すなわち、マクロイオン実効電荷の符号反転、および、同符号マクロイオン間に働く引力である。以下では順に、それぞれについて紹介する。

マクロイオンの実効電荷の符号反転— 生体系における代表例としては、ヒストンと呼ばれるタンパク質と DNA の複合系（ヌクレオソーム）がある。この場合、低分子イオンとマクロイオンの間だけでなく、負イオンである長い DNA と直径が 5nm 程度の正イオンのヒストンの間にも、荷電度非対称性が存在する。詳細な構造解析により、ヒストンの周りには、電気的中性を越えて過剰な DNA が巻き付いていることがわかっている。言い換えれば、正電荷のヒストンは、DNA が巻きつくことで負に帯電しているのである。このような符号反転は、実験系においても、幅広く見られる現象である。現在知られている例としては、DNA を含む線状高分子電解質溶液と逆符号の種々のマクロイオン（ミセル、コロイド、デンドリマー、等）との複合系がある [36, 44]。実験系においては、電気泳動移動度を測ることで、実効電荷の符号反転が容易に確認される。

上述のようなマクロイオンの符号反転は、遺伝子治療においても本質的な役割を果たしている。

²ここでいう不充分とは、Poisson-Boltzmann 方程式を超えた議論がほとんど無かった、という意味である。Poisson-Boltzmann 解周りの揺らぎに関する系統的計算が行われたのすら、ごく最近のことである [6]。

この話題にも、少し触れておこう [45]。

遺伝子治療では、目的に適った DNA を、損傷なく細胞内に注入しなくてはならない。従って、より良い細胞内注入法の開発は、治療法発展の要である。現在、克服すべき課題の一つとして、負イオンの DNA を、いかにして同じ負に帯電した細胞膜に近づけ、通過させるかという問題がある。これを解決する、有用な注入法として盛んに検討が行われているのが、DNA + カチオン性ミセル complex の利用である³。このとき、コンプレックス全体の符号が反転して、正に帯電するという性質を用いている。その結果、細胞膜に容易に付着し、細胞内注入が実現されるのである。

同符号マクロイオン間引力— この現象では、日本人研究者が、実験・理論の両方においてパイオニア的役割を果たしてきた。理論については、次節の脚注で触れている。一方、実験的にこの現象の存在を最初に示唆したのは、伊勢、等である。彼等は 20 年以上前に、低イオン強度のコロイド溶液の不均一構造を見出し、その濃厚相では同符号コロイド間に引力が働いているはずであると論じた [46]。ただし、この現象の解釈に関しては、未だに精力的議論が行われており、決着はついていない [47]。いずれにせよ、このような多体系現象だけでは、2 体間引力の存在は直接的に帰結され得ないという難点がある。

同符号電荷間引力に関するより直接的な実験的証拠が提示されたのは、2 体間力の測定技術が進歩した 90 年代に入ってからである。まず、荷電したマイカ板間の力測定において、従来の実験とは異なる結果が示された [48]。すなわち、表面間力測定の精度向上や AFM の導入の結果、2 価の電解質溶液で満たしたとき、同符号荷電板間に長距離引力が働くことが、明かにされた。これは、Israelachvili 等の先駆的研究においては見出されなかった事実である。その後、荷電コロイドにおいても、ガラス板に閉じ込めると、同符号荷電球間に長距離引力が働く場合のあることが示された⁴[49]。このときの 2 体間力は、蛍光色素を付着した荷電コロイド希薄溶液のダイナミックス観察により求められている。

以上の最近の成果を踏まえて、これまで知られている種々の現象についても、同符号電荷間引力に起因するもの考えられるようになってきている。その代表例が、多価塩添加に伴う、DNA 鎖の凝縮（バンドル・トロイド化、等）である [37]。また、ラメラ相における塩添加による層間距離の減少も、同様の機構が関わっているものと考えられている [39]。

3.2.2 理論

これまで様々な立場から、前節で述べた非対称クーロン系の新奇な振る舞いを説明しようとする理論的試みがなされてきた [36, 47, 50]。しかし、見解が収束するには程遠いのが現状である。そんな中で、最近注目を集めているのが、以下に述べるような新しいパラダイムである：「室温の現象ではあるが、起きている物理の本質は、低温（強結合）描像にあるはずである。」— というものである。ここ数年の間に広がり始めている、この理論的潮流 [36, 38, 39] の自然さを理解するために、まず、従来の Poisson-Boltzmann アプローチに関する簡単な復習をしておこう。

³この方法は、従来のウィルスキャリアとして用いる場合よりも、副作用が少ないという利点を持っている。

⁴この引力の起源が、静電的なものであるかどうかについては、異論もある [50]。

Poisson-Boltzmann 近似の妥当性— 図 3.2 の設定で、議論を進める。ただし、カウンターイオンの価数は、 z とする。このとき、荷電板の電荷密度を σ と置くと、系の静電ポテンシャル Ψ は、Poisson-Boltzmann 近似において、

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= -\frac{4\pi}{\epsilon} ze\rho_0 \exp\left(-\frac{ze\Psi}{k_B T}\right), \\ \frac{d\Psi}{dx}\Big|_{x=0} &= -\frac{4\pi}{\epsilon}\sigma, \quad \frac{d\Psi}{dx}\Big|_{x=\infty} = 0 \end{aligned} \quad (3.1)$$

と書ける。ここで ρ_0 は、 $\Psi = 0$ のときのカウンターイオン濃度である。荷電板に働く圧力 P は、このポテンシャル Ψ を用いて、

$$P = k_B T \rho(x_0) - \frac{\epsilon}{8\pi} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 \Big|_{x=x_0} \quad (3.2)$$

と与えられる。圧力は場所に依らないので、 $x = 0, \infty$ で表現すると、

$$P = k_B T \rho(0) - \frac{\sigma^2}{2\epsilon} = k_B T \rho(\infty) \quad (3.3)$$

となる。上式は、接触値定理として良く知られた関係である [51]。

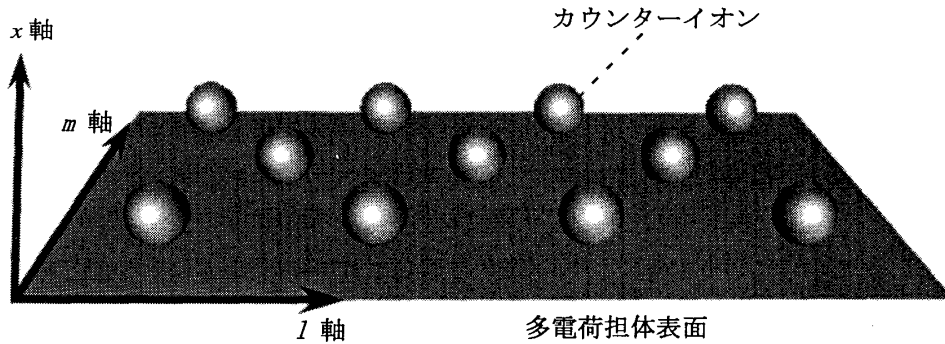


図 3.2: 荷電板 + カウンターイオン系

ここで注意したいのは、上述の Poisson-Boltzmann アプローチの妥当性は、カウンターイオンの価数を上げていくと自明でなくなるという点である。このことを見るために、まず (3.1) の解を書き下しておこう：

$$\rho(x) = \frac{1}{2\pi z^2 l_B} \frac{1}{(\lambda + x)^2}. \quad (3.4)$$

ここで、電気 2 重層の特性長である Gouy-Chapman 長 $\lambda = ze/(2\pi z^2 l_B \sigma)$ 、および、Bjerrum 長 $l_B = e^2/\epsilon k_B T$ を導入した。Bjerrum 長は、 $k_B T = e^2/\epsilon l_B$ と表すとわかるように、素電荷のクーロンエネルギーが熱エネルギー程度まで小さくなる距離を表している。例えば、 $z = 3$ 、 $\sigma = 1 e/nm^2$ において、室温・水中で、 $\lambda = 0.08 nm$ 、 $l_B = 0.78 nm$ となる。とりわけ、Gouy-Chapman 長が 1 分子の大きさよりも小さくなっていることに注目したい。この見積もりが示唆しているのは、“高荷電板存在下の 3 価カウンターイオン溶液では、ほとんどのカウンターイオンが、荷電板からの距離が 1 分子程度のスケールまでの間に凝縮している。”— ということである。

上の見積もりから、以下のような疑問が、当然生じてくる：

- そもそも、Poisson-Boltzmann 方程式 (3.1) は、ほとんど全てのカウンターイオンが荷電板表面に凝縮するような、強結合（低温）領域にも適用可能なのであろうか？；後の場の理論的議論からわかるように、Poisson-Boltzmann 近似は弱結合（高温）近似と等価である。
- 荷電板表面にカウンターイオンが凝縮した濃厚系では、荷電板と平行な（x 軸と垂直な）方向でのカウンターイオン間相関が、無視できなくなるはずである。ところが、x 軸にのみ依存する濃度分布式 (3.4) からわかるように、Poisson-Boltzmann 近似では、そのような低分子イオン間相関は考慮されていない。

このことは、Poisson-Boltzmann 近似は、多価イオン系には適さない取り扱い法であることを示唆している。一方、前節で述べた新奇な振る舞いは、多価の低分子イオンの場合にこそ、顕著に観測される現象なのである。事実、Poisson-Boltzmann 近似から出発する理論計算の多くが、同符号電荷間引力を説明することに成功していない [53]⁵。補正項による引力的寄与を加えていっても、多くの場合、総和としては斥力になってしまうのである⁶ [54]。

以上のことから、非対称クーロン系の新奇な振る舞いを理解するためには、Poisson-Boltzmann アプローチとは異なる、強結合領域の記述が可能な新しい枠組みの創出が必要であることが、強く示唆されるのである⁷。そこで以下では、現在提唱されている強結合描像について、まず最初に簡単に紹介する [36, 38]。

強結合描像— 強結合極限の基底状態ではエネルギーが支配的なため、荷電板上に全てのカウンターイオンが凝縮し、しかも、2次元 Wigner crystal が形成される。このことから、有限温度の強結合系では、若干の流動性をもったカウンターイオンが、2次元強相関プラズマ的振る舞いを示すものと予想される。事実、プラズマ形成による energy gain を見積もると、多価イオン ($z > 1$) の場合、室温においてすら、局在による entropy cost よりも十分大きい [36, 38]。

以上の議論からわかるように、強結合領域でのカウンターイオン溶液の出発描像（図 II-1 を参照）としては、電荷を中和するバックグラウンド荷電板上の“強相関 2次元プラズマ”が適切である。最近の強結合描像の理論計算によれば、このプラズマの平面上での揺らぎ（プラズモン）により、荷電板の符号反転や同符号板間の長距離引力も導出される [38, 39]。

強結合描像は、荷電板表面から逃げ出したカウンターイオンの濃度分布についても、Poisson-Boltzmann 近似とは全く異なる予言をしている。特に、荷電板から十分近い領域で、その違いが顕著である。この領域でカウンターイオンの感じるポテンシャルは、逃げ出すことによって露わになった、裸の板電荷によるポテンシャルは x/λ であると考えるのである。その結果、Poisson-Boltzmann の結果 (3.4) とは全く異なる、下記のような指数減衰分布が得られる [36, 38]：

$$\rho(x) = \frac{\sigma}{z\lambda} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (3.5)$$

⁵Poisson-Boltzmann 近似のみからは、コロイド間引力は決して導出されないことが数学的に証明されている [52]。

⁶このような高温近似計算を 30 年以上前に最初に示したのが、大沢である [35, 37]。近年提出されている、Poisson-Boltzmann 的計算の多くが、この仕事の修正版である。

⁷この事情は、高温超伝導機構の論争を彷彿とさせる。

ここで、 $\sigma/(z\lambda)$ は、荷電板表面に全吸着したカウンターイオンの 3 次元密度に相当している。上式は、強結合条件でのシミュレーションによっても、その正当性が確かめられている [55, 56, 57]。

しかし以上の議論からわかるように、この強結合描像は、現在のところ極めて直観的な議論に依拠したモデル理論である。数式的根拠を示していくことが、今後の課題として残されている。そこで本節の最後では、従来の sine-Gordon 形式を用いた定式化の試み [54, 55, 56] を紹介し、さらに、その問題点を指摘する。

sine-Gordon 形式による試み— まず、図 3.2 の設定において、カノニカル分配関数 Z_N を書き下す：

$$Z_N = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_i \theta(x_i) e^{-\mathcal{H}},$$

$$\mathcal{H} = z^2 l_B \sum_{i < j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + z \sigma l_B \int d\mathbf{r} \delta(x) \sum_i v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (3.6)$$

ここで $\theta(x)$ は Heavyside 関数で、 $x > 0$ で $\theta(x) = 1$ 、それ以外では 0 である。また、 $v(\mathbf{r}) = 1/|\mathbf{r}|$ で、 x は、図 3.2 の座標系における、 $\mathbf{r} = (l, m, x)$ の x 座標である。(3.6) は、荷電板上の積分を行うと、密度演算子 $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ を用いて、さらに、

$$\mathcal{H} = \frac{z^2 l_B}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \hat{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\rho}(\mathbf{r}') + 2\pi z \sigma l_B \int d\mathbf{r}' x \hat{\rho}(\mathbf{r}') \quad (3.7)$$

と表される。ここで、カウンターイオンが荷電板表面に全て付着した基底状態エネルギーは、定数なので省略している。すなわち、上記エネルギーは、カウンターイオン分布の基底状態とのエネルギー差を示している。

強結合の特質は、Gouy-Chapman 長 λ を用いて、 $\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/\lambda$ と規格化して書き直すと、よりはっきりする：

$$\mathcal{H} = \frac{\Gamma}{2} \int d\tilde{\mathbf{r}} d\tilde{\mathbf{r}}' \hat{\rho}(\tilde{\mathbf{r}}) v(\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}') \hat{\rho}(\tilde{\mathbf{r}}') + \int d\tilde{\mathbf{r}}' \tilde{x}' \hat{\rho}(\tilde{\mathbf{r}}') \quad (3.8)$$

上式より、ハミルトニアンが結合定数、

$$\Gamma = \frac{z^2 l_B}{\lambda}, \quad (3.9)$$

のみに依存していることがわかる。 Γ が大きくなるのは、以下のような場合である：カウンターイオン価数が大きい、あるいは、Bjerrum 長が大きい（溶媒の温度・誘電率が低い）場合である。これより Γ が、この系におけるクーロン相互作用の強弱を表す指標パラメータとなることがわかる。しかも、特筆すべきなのは、「この指標 Γ の影響があるのは、もっぱら、カウンターイオン間の相互作用に対してのみである。」— という点である。

式 (3.8) で表されるハミルトニアン第 2 項を、いったん、積分表示に戻す：

$$\mathcal{H} = \frac{\Gamma}{2} \int d\tilde{\mathbf{r}} d\tilde{\mathbf{r}}' \left[\hat{\rho}(\tilde{\mathbf{r}}) v(\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}') \hat{\rho}(\tilde{\mathbf{r}}') + \frac{\delta(z)}{\pi} v(\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}') \hat{\rho}(\tilde{\mathbf{r}}') \right] \quad (3.10)$$

これを用いて、(3.6) で与えられる分配関数 Z_N を Hubbard-Stratonovich 変換すると、対応する大分配関数 $\Xi = \sum_N e^{N\mu} Z_N$ は、

$$\begin{aligned}\Xi &= \int \frac{D\phi}{\sqrt{\det v}} e^{-\mathcal{F}\{\phi\}}, \\ \mathcal{F}\{\phi\} &= \frac{1}{8\pi\Gamma} \int d\tilde{\mathbf{r}} \left[|\nabla\phi(\mathbf{r})|^2 - 4i\delta(x)\phi(\tilde{\mathbf{r}}) - 4\Lambda\theta(x)e^{-i\phi} \right] (\propto 1/\Gamma)\end{aligned}\quad (3.11)$$

となる。ここで、 $\Lambda = 2\pi\lambda^3\Gamma e^\mu$ と置いた。ハミルトニアンが $1/\Gamma$ に比例している点が、今後の議論に重要である。

上式は、鞍点方程式が Poisson-Boltzmann 方程式を与えることから、sine-Gordon 形式と呼ばれている。ただし、 Ξ に鞍点近似を適用できるのは、(3.11) が明かに示唆するように、 $8\pi\Gamma \ll 1$ を満たす弱結合領域である。このとき、鞍点方程式 $\delta\mathcal{F}\{\phi\}/\delta\phi = 0$ を実在ポテンシャル $\psi \equiv i\phi$ について書き下すと、Poisson-Boltzmann 方程式が得られる：

$$\Delta\psi(\tilde{\mathbf{r}}) = -2\delta(\tilde{x})\psi(\tilde{\mathbf{r}}) - 2\Lambda e^{-\psi}. \quad (3.12)$$

位置座標を (3.8) で規格化しているため、係数部分まで、式 (3.1) と一致しているかがわかりにくいが、方程式 (3.12) の解は、事実、正しい濃度分布 (3.4) を与える。

一方、 $8\pi\Gamma \gg 1$ を満たす強結合領域では、鞍点近似は有効でない。大分配関数 Ξ を計算するための、何らかの新しい処方箋が必要である。ごく最近、Netz 等が提唱した方法では、(3.11) の最終項の係数 Λ/Γ が十分小さくなることに注目している。すなわち、古典液体論における逃散能展開と同様に、(3.11) における $\mathcal{F}\{\phi\}$ の右辺最終項を、 Λ/Γ で展開するのである。これにより、彼等は、強結合描像の提唱する荷電板近傍の密度分布式 (3.5) を再導出することに成功している。

しかしながら、この計算処方箋は、物理的透明さという点では、はなはだ不満足である。ここでは、以下の点を指摘しよう：

- **強結合展開ではない**；強結合領域 $8\pi\Gamma \gg 1$ では、(3.11) のハミルトニアンの全項が小さくなる。にもかかわらず、Netz 等の提唱する strong coupling theory では、ハミルトニアンの最終項のみを取り出して摂動展開している。従って、この展開の妥当性は、自明でない。事実、得られた式は、結局のところ、virial 展開に帰着してしまう。しかし、Netz 自らが述べているように、virial 展開が強結合領域で妥当な近似であることを支持する第一原理的根拠は、見かけ上無い。すなわち、virial 展開は強結合展開にはなっていないのである [54]。
- **新たな物理的知見を与えない**；Netz 等は、virial 展開を用いて式 (3.5) を導出している。しかし、よく考えれば、低濃度域で妥当な近似（すなわち、カウンターイオン相関無視）が、非遮蔽性（すなわち、カウンターイオン相関が効かない）という強結合描像の前提に基づいて導いた式 (3.5) を再現するのは当然である。すなわち、予定調和の処方箋である。新たな物理的知見を得るには、「なぜ、カウンターイオン相関が強いはずの領域で、第1近似的には、カウンターイオン相関が効かないのか？」— という逆説に答える必要がある。

3.3 本章の目的

以上の長いレビューから、強結合理論は、可能性を秘めているものの未完成であることがわかる。そこで本章では、次節で詳述するような従来の sine-Gordon 形式にはない利点を有する密度汎関数積分形式 B から出発することで、下記の問題を定式化することを目指す：

- **非遮蔽性**— (3.5) のところで述べた議論を拡張すると、強結合領域では一般に、マクロイオン近傍のクーロンポテンシャルが、低分子イオンにより遮蔽されないということになる。すなわち、カウンターイオン密度 $\rho(x)$ が、マクロイオンが作る裸のクーロンポテンシャル ψ_m を用いて、

$$\rho(x) \propto e^{-\psi_m} \quad (3.13)$$

のように書けることが示唆されるのである。そこで本章では、まず初めに、マクロイオンの形状に依らず上式が成立することを示す。さらにこの定式化を通して、この“非遮蔽性”に関する物理的考察を行う。

- **強結合極限での同符号マクロイオン間引力**—非遮蔽性が、2枚の同符号荷電板を距離 d だけ離しておいた場合にも成立するとする。このとき、カウンターイオン密度は、その裸のクーロンポテンシャルが定数なので、一様である。このとき、カウンターイオン間相互作用エネルギーを無視して、カウンターイオンの並進エントロピー、および、荷電板間・カウンターイオン-荷電板間のクーロン相互作用エネルギーのみカウントして圧力 P を求めると [54, 55]、

$$\frac{P}{2\pi l_B \sigma^2} = \frac{2\lambda}{d} - 1 \quad (3.14)$$

となる。上式が示唆しているのは、強結合極限では、プラズモンなど考えなくても同符号板間に引力が生じてしまう—ということである。しかも驚くべきことに、次ページの図 3.3 からわかるように、上式の妥当性は計算機実験からも支持されているのである [55]。そこで本章の後半では、形式 B から、上式が導かれることを示す⁸。これだけではしかし、既発表の成果の再導出に過ぎない。そこでさらに、強結合極限における同符号棒間相互作用もまた、板の場合と同様に、長距離引力となることを示す。

3.4 形式 B の利点

ハミルトニアン式 (3.8) からわかるように、 $\Gamma \gg 1$ の強結合領域では、カウンターイオン間の相互作用エネルギー [(3.8) の右辺第 1 項] が、荷電板とカウンターイオン間の相互作用エネルギー (右辺第 2 項) を、 \tilde{x} の広い範囲で凌駕することがわかる。強結合描像の定式化は、この特質を反映しているべきである。

⁸もちろん Netz が主張するように、接触値定理を用いれば、カウンターイオン分布さえわかれば、板の場合の上式 (3.14) は導出される [55]。しかしそのレベルの定式化では、棒の相互作用は計算できない。

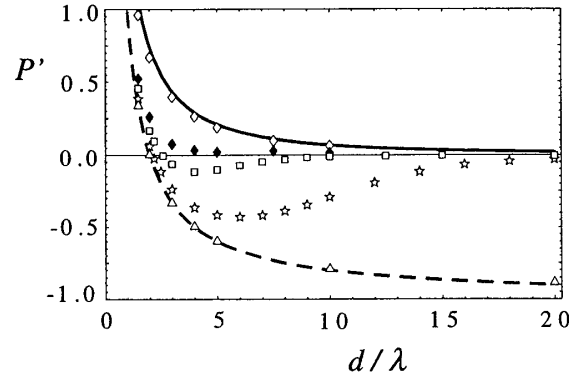


図 3.3: 荷電板 2 枚+カウンターイオン系の圧力 $[P' = P/(2\pi l_B \sigma^2)]$ の厚さ (d/λ) 依存性。データ点は、Netz 等によるモンテカルロ計算の結果である [55]。また、実線が Poisson-Boltzmann 解、点線が (3.14) 式に相当している。強結合になるに従って、斥力から引力へと移り変わっているのがわかる。

形式 B は、この目的に合った出発表現である。なぜなら、下記のように、ハミルトニアン の位置座標表現 (3.8) が保存されたままで、汎関数積分形式に移行できるからである。すなわち、1 章で行った形式 B 導出の議論を踏襲することにより、(3.6) に対応する大分配関数 Ξ は、

$$\begin{aligned}\Xi &= \int D\rho \exp[-\mathcal{F}_B\{\rho\}], \\ \mathcal{F}_B\{\rho\} &= \frac{\Gamma}{2} \int d\tilde{\mathbf{r}} d\tilde{\mathbf{r}}' \rho(\tilde{\mathbf{r}}) v(\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}') \rho(\tilde{\mathbf{r}}') + \int d\tilde{\mathbf{r}} \tilde{x} \rho(\tilde{\mathbf{r}}) + \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\tilde{\mathbf{r}}) - \rho(\tilde{\mathbf{r}}) - \mu \rho(\tilde{\mathbf{r}}).\end{aligned}\quad (3.15)$$

と書き換えられる。

また、塩の無い本系では、系全体の電気的中性条件は、重要な拘束条件である⁹。ところが、virial 展開法では、中性条件を、グランドカノニカル系のまま平均粒子数に対する条件として課さなくてはならない。このことも、Netz による強結合理論の見通しの悪さの一因である。よりクリアに考慮するには、カノニカル系での定式化が不可欠である。

この点でも、形式 B は優れている。以下に示すように、カノニカル系への移行により、粒子数固定条件をあからさまに付与できるからである：カノニカル分配関数 Z_N への逆変換は、 $\omega = e^\mu$ を複素数と見なして、

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint d\omega \frac{\Xi}{\omega^{N+1}}, \quad (3.16)$$

と書ける。これに、(3.15) を代入すると、

$$Z_N = \int D\rho \exp[-\mathcal{F}_B\{\rho\} - \mu \cdot \rho] \frac{1}{2\pi i} \oint d\omega \omega^{-1-[N-\int \tilde{\mathbf{r}} \rho(\tilde{\mathbf{r}})]}. \quad (3.17)$$

となる。コーシーの積分定理より、

$$\frac{1}{2\pi i} \oint d\omega \omega^{-1-[N-\int d\mathbf{x} \rho(\tilde{\mathbf{r}})]} = \begin{cases} 1 & \text{if } \int d\tilde{\mathbf{r}} \rho(\tilde{\mathbf{r}}) = N \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (3.18)$$

⁹例えば Netz 等は、virial 展開に伴うクーロン系の赤外発散を、この拘束条件を用いて除去している。

なので、(3.17) は、形式的に、

$$Z_N = \int D\rho \exp[-\mathcal{F}_{Bc}\{\rho\}] \delta\left[\int d\tilde{\mathbf{r}}\rho(\tilde{\mathbf{r}}) - N\right],$$

$$\mathcal{F}_{Bc}\{\rho\} = \frac{\Gamma}{2} \int d\tilde{\mathbf{r}} d\tilde{\mathbf{r}}' \rho(\tilde{\mathbf{r}}) v(\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}') \rho(\tilde{\mathbf{r}}') + \int d\tilde{\mathbf{r}} \tilde{x} \rho(\tilde{\mathbf{r}}) + \rho(\tilde{\mathbf{r}}) \ln \rho(\tilde{\mathbf{r}}) - \rho(\tilde{\mathbf{r}}) \quad (3.19)$$

と表される。

この表現は、強結合領域 ($\Gamma \gg 1$) における問題の所在を、明示してくれている。すなわち、残された問題は、 \mathcal{F}_{Bc} の第1項をどう取り扱うかという点にある。システムティックに扱うには、強結合 (or $1/\Gamma$) 展開法の導入が必要であろう。そのために次節では、Hubbard-Stratonovich 変換を用いて双対なポテンシャル場 Ψ を導入する。

3.5 強結合領域でのマクロ周りのカウンターイオン分布

3.5.1 ハミルトニアン再論：マクロイオン形状に依らない議論

Netz 等が行った荷電板・カウンターイオン系の規格化表現 (3.8) は、強結合の特異性を抽出する上で、本質的な役割を果たした。ここでは、彼等の表現変換は、マクロイオン一般に可能であることを示す。

カウンターイオン間相互作用は不変なので、注目すべきなのは、カウンターイオンとマクロイオンの相互作用エネルギー E_{cm} だけである。図 3.4 のような状況において、 E_{cm} は

$$E_{cm} = -z l_B \sigma \sum_{i=1}^N \oint dS v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}), \quad (3.20)$$

と表される。ここで、 $e\sigma$ はマクロイオン表面の電荷密度、 $\oint dS$ はその表面積分である。荷電板の規格化に用いた Gouy-Chapman 長 $\lambda = 1/(2\pi z\sigma l_B)$ に倣って、規格化長として、

$$L = \frac{1}{z\sigma l_B} \quad (3.21)$$

を採用しよう。すると、表面積分測度の $d\tilde{S} = dS/L^2$ というスケーリングのお陰で、 E_{cm} の外部環境変数依存性は消えてしまう：

$$E_{cm} = \sum_{i=1}^N \oint d\tilde{S} v(\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{R}}). \quad (3.22)$$

しかもこのとき、カウンターイオン間相互作用エネルギー E_{cc} は、先程と同様で、

$$E_{cc} = -\frac{\Gamma}{2} \sum_{i,j=1}^N v(\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j) \quad (3.23)$$

となる。その結果、荷電板の場合 (3.9) とは数因子分だけ異なる結合定数が得られる：

$$\Gamma = z^3 l_B^2 \sigma. \quad (3.24)$$

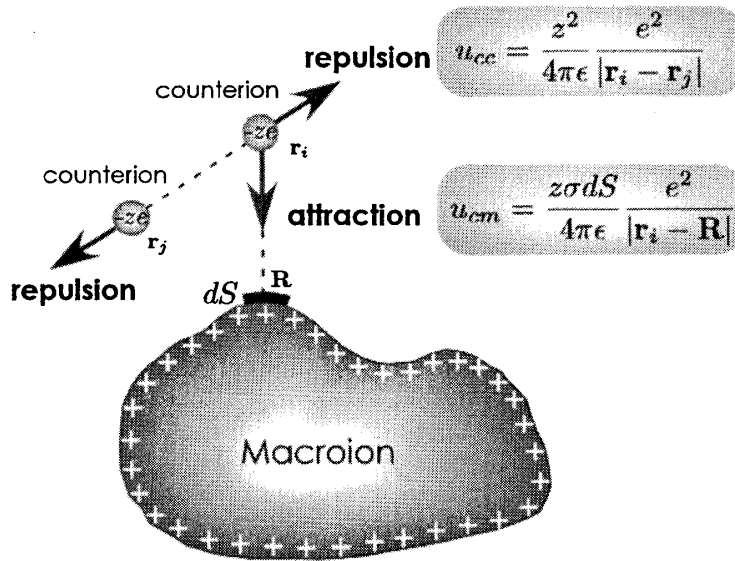


図 3.4: 正電荷のマクロイオンと負電荷・価数 z のカウンターイオンから成る系。 u_{cc} は一対のカウンターイオン間エネルギーを、 u_{cm} は、カウンターイオン一個とマクロイオン表面素 dS との相互作用エネルギーを表している。

以上より、高価数・高電荷密度、および、低温・低誘電率においては、カウンターイオン相互作用の圧倒的優勢 ($E_{cc} \gg E_{cm}$) が、マクロイオンの形状に依らず成立することがわかる。このエネルギーアンバランスが、まさに、先に紹介した強結合理論が、「強結合領域」とか「強結合カウンターイオン」と命名してきたものの実体である。

それでは、この魔法の長さ L (先述の Gouy-Chapman 長 λ に比例した長さ) には、どんな物理的な意味があるのだろうか？ これを考えるために、特定形状 (球、棒、平面) のマクロイオンについて見てみよう。球面、円筒、そして一次元座標系において、 E_{cm} が $E_{cm} = \sum_{i=1}^N \psi_m(\tilde{\mathbf{r}}_i)$ のように書けるとする。このときマクロイオンポテンシャル ψ_m は、それぞれ、 $\psi_m(r_s) = 4\pi a_s^2 z l_B \sigma (1/a_s - 1/r_s)$ (球)、 $\psi_m(r_c) = 4\pi a_c z l_B \sigma \ln(r_c/a_c)$ (棒)、 $\psi_m(x) = 2\pi z l_B \sigma x$ (面) のように表される。ここで、 a_s と a_c はそれぞれ、球と棒の半径である。これらは、規格化すると、

$$\begin{aligned}\psi_m(\tilde{r}_s) &= 4\pi \tilde{a}_s (1 - a_s/r_s) \quad [\text{sphere}] \\ \psi_m(\tilde{r}_c) &= 4\pi \tilde{a}_c \ln(r_c/a_c) \quad [\text{rod}] \\ \psi_m(\tilde{h}) &= 2\pi \tilde{h} \quad [\text{plate}].\end{aligned}\tag{3.25}$$

となる。一見すると、球と棒の場合には、未だに外部パラメータ $\tilde{a} = z\sigma l_B a$ に依存した表現であるが、実際には、これらは有効でない。それは、マクロイオン表面からの距離 x で上式を再表現

すると良くわかる：

$$\begin{aligned}
 \psi_m(\tilde{r}_s) &= 4\pi \tilde{x} \sum_{n=0}^{\infty} (-x/a_s)^n \quad [\text{sphere}] \\
 \psi_m(\tilde{r}_c) &= 4\pi \tilde{x} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x/a_c)^n}{n+1} \quad [\text{rod}] \\
 \psi_m(\tilde{h}) &= 2\pi \tilde{x} \quad [\text{plate}].
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

ここでは、対数や逆関数の Taylor 展開を行った。上式からわかるように、板だけでなく球や棒の場合にも、マクロイオンポテンシャルは、 $\psi_m \sim x/L$ のように書ける。従って、規格化長 L は、マクロイオンの影響が及ぶ範囲を表す指標パラメータであり、環境変数（価数・電荷密度・温度・誘電率）で変化する量であることがわかる。

3.5.2 強結合展開

任意の形状のマクロイオンポテンシャル ψ_m を

$$\psi_m(\mathbf{r}) = -z l_B \sigma \oint dS v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \tag{3.27}$$

と置くと、形式 B のカノニカル分配関数は、

$$\begin{aligned}
 Z_N &= \int D\rho \exp[-\mathcal{F}_{Bc}\{\rho\}] \delta \left[\int d\tilde{\mathbf{r}} \rho(\tilde{\mathbf{r}}) - N \right], \\
 \mathcal{F}_{Bc}\{\rho\} &= \frac{\Gamma}{2} \int d\tilde{\mathbf{r}} d\tilde{\mathbf{r}}' \rho(\tilde{\mathbf{r}}) v(\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}') \rho(\tilde{\mathbf{r}}') + \int d\tilde{\mathbf{r}} \psi_m(\tilde{\mathbf{r}}) \rho(\tilde{\mathbf{r}}) + \rho(\tilde{\mathbf{r}}) \ln \rho(\tilde{\mathbf{r}}) - \rho(\tilde{\mathbf{r}}) \tag{3.28}
 \end{aligned}$$

と表される。前節・最終式 (3.28) の \mathcal{F}_{Bc} では、 $\tilde{x}\rho$ となっている項が、もっと一般的に $\psi_m(\tilde{\mathbf{r}}) \rho(\tilde{\mathbf{r}})$ となっている。

一般化されても、 \mathcal{F}_{Bc} の右辺第一項が特異項であることに変わりはない。そこで、Hubbard-Stratonovich 変換を用いて、結合定数 Γ を逆数 $1/\Gamma \ll 1$ にする：

$$\begin{aligned}
 Z_N &= \int D\rho D\Psi \exp[-\mathcal{F}_{Bc}\{\rho, \Psi\} - \rho \cdot J] \delta \left(\int d\tilde{\mathbf{r}} \rho(\tilde{\mathbf{r}}) - N \right), \\
 \mathcal{F}_{Bc}\{\rho, \Psi\} &= \int d\tilde{\mathbf{r}} \frac{1}{8\pi\Gamma} |\nabla \Psi(\tilde{\mathbf{r}})|^2 + i\rho(\tilde{\mathbf{r}}) \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) + \psi_m(\tilde{\mathbf{r}}) \rho(\tilde{\mathbf{r}}) + \rho(\tilde{\mathbf{r}}) \ln \rho(\tilde{\mathbf{r}}) - \rho(\tilde{\mathbf{r}}). \tag{3.29}
 \end{aligned}$$

容易に確認できるように、ポテンシャル場に関してガウス積分すれば、元の式に戻る。また、後の議論の都合上、再び外源 J を加えている。因みに、弱結合領域 $1/\Gamma, N \gg 1$ では、ポテンシャル場に関しても鞍経路が優勢となる。その結果、従来形式と同様に、その停留方程式が Poisson-Boltzmann 方程式に帰着する。

本形式の第 1 の利点は、この変数分離のお陰で、密度場積分が自明となる点である：カノニカル条件のフーリエ変換表現

$$Z_N = \int dm \int D\rho D\Psi \exp \left[-\mathcal{F}_{Bc} - i\rho \cdot \Psi - \rho \cdot J + im \left(\int d\tilde{\mathbf{r}} \rho(\tilde{\mathbf{r}}) - N \right) \right] \tag{3.30}$$

は、2 次以上の相互作用項がないため、鞍点解が厳密で、

$$\begin{aligned} Z_N &= \int D\Psi \exp \left[-\frac{1}{8\pi\Gamma} \int d\tilde{\mathbf{r}} |\nabla\Psi(\tilde{\mathbf{r}})|^2 - im_{sp}\{\Psi\}N + N \right] \\ im_{sp}\{\Psi\} &= \ln \left[\frac{N}{\int d\tilde{\mathbf{r}} e^{-i\Psi - \psi_m + J}} \right] \end{aligned} \quad (3.31)$$

と簡単化される。この im_{sp} は、グランドカノニカル系の化学ポテンシャルに対応しており、体積 V の理想系で $im_{sp} \rightarrow \ln(N/V)$ に帰着する。

そして本形式の最も重要な長所は、強結合領域 $1/\Gamma \ll 1$ においては、Mayer の f 関数流に、

$$\begin{aligned} \exp \left(-\frac{1}{8\pi\Gamma} \int d\tilde{\mathbf{r}} |\nabla\Psi(\tilde{\mathbf{r}})|^2 \right) &= 1 + f \\ f &= e^{-1/(8\pi\Gamma) \int d\tilde{\mathbf{r}} |\nabla\Psi|^2} - 1. \end{aligned} \quad (3.32)$$

という摂動展開（強結合展開）が有効となる点である。

上記の強結合近似は、精確に言えば、カットオフ長に依存する。このことは、下記のようなクーロンエネルギーのフーリエ変換表示からわかる：

$$\frac{1}{8\pi\Gamma} \int d\tilde{\mathbf{r}} |\nabla\Psi(\tilde{\mathbf{r}})|^2 = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tilde{\mathbf{k}}^2}{8\pi\Gamma} \Psi_{\mathbf{k}}^2. \quad (3.33)$$

これより、 $1/\Gamma$ 展開が有効であるためには、カットオフ長 $\tilde{\lambda}_c = 2\pi/|\mathbf{k}_c|$ が $\tilde{\lambda}_c \gg \Gamma^{-1/2}$ を満たす必要があることがわかる。ところが、この条件は、実質上成立していると思なして差し支えない。なぜなら、本議論の要である $\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/L$ というハミルトニアン規格化操作は、Kadanoff 構築の精神に則れば、 L 以下のスケールの粗視化を示唆しているからである。すなわち今の場合、カットオフ長が、強結合域 $\Gamma \gg 1$ では、自動的に $\tilde{\lambda}_c = \lambda_c/L \sim 1 \gg \Gamma^{-1/2}$ を満たしているのである。

3.5.3 第 1 近似

上式 (3.32) の f を無視すると、結局、分配関数は、

$$Z_N \approx \int D\Psi \exp [-im_{sp}\{\Psi\}N + N] = e^N \int D\Psi \left(\int d\tilde{\mathbf{r}} e^{-i\Psi - \psi_m + J} \right)^N. \quad (3.34)$$

となる。この第 1 近似を、以下では強結合近似と呼ぶことにする。上式の汎関数積分部分を抜き出すと、

$$\langle e^{-i\Psi} \rangle_{\Gamma \rightarrow \infty} \equiv \lim_{\Gamma \rightarrow \infty} \frac{\int D\Psi e^{-i\Psi(\tilde{\mathbf{r}})} \exp \left(-\int d\tilde{\mathbf{r}} \frac{|\nabla\Psi|^2}{8\pi\Gamma} \right)}{\int D\Psi e^{-\int d\tilde{\mathbf{r}} |\nabla\Psi|^2/8\pi\Gamma}}. \quad (3.35)$$

と書ける。この極限平均は、非局所項 $|\nabla\Psi|^2/8\pi\Gamma$ が無視できるため、場所に依らない一定値を与える。従って分配関数は、結局、

$$Z_N \approx \langle e^{N - Ni\Psi} \rangle_{\Gamma \rightarrow \infty} \left(\int d\tilde{\mathbf{r}} e^{-\psi_m + J} \right)^N. \quad (3.36)$$

と簡単になる。このとき、外源 $J = 0$ の平均密度 $\langle \rho \rangle$ は、

$$\begin{aligned}\langle \rho(\tilde{\mathbf{r}}) \rangle &= - \frac{\delta (\ln Z_N)}{\delta J} \Big|_{J=0} \\ &= N \frac{\langle e^{N-Ni\Psi} \rangle_{\Gamma \rightarrow \infty} \exp[-\psi_m(\mathbf{r})]}{\langle e^{N-Ni\Psi} \rangle_{\Gamma \rightarrow \infty} L^3 \int d\tilde{\mathbf{r}} \exp[-\psi_m(\mathbf{r})]}\end{aligned}\quad (3.37)$$

と書け、補助ポテンシャル Ψ 項が分母と分子で相殺されてしまうことがわかる。その結果、

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = N \frac{\exp[-\psi_m(\mathbf{r})]}{\int d\mathbf{r} \exp[-\psi_m(\mathbf{r})]}\quad (3.38)$$

が得られる。上式では、 $\int d\mathbf{r} = L^3 \int d\tilde{\mathbf{r}}$ を利用した。

特に荷電板の場合には、板面積を A として、

$$\begin{aligned}N &= \sigma A / z \\ \int d\mathbf{r} \exp[-\psi_m(\mathbf{r})] &= A \int_0^\infty dx e^{-x/\lambda} = A\lambda\end{aligned}\quad (3.39)$$

であることに気をつけると、(3.38) 式が、強結合描像により提唱されてきた (3.5) 式に帰着することがわかる。

本稿では詳述しないが、荷電板のような一次元系では、更に、補正項 f がこの第一近似分布にどのような修正を与えるか、解析的に見積もることも可能である。その結果、Poisson-Boltzmann 的補正が、荷電板よりも充分離れたカウンターイオン濃度が低い領域で重要になることが示される。このことは、最近のモンテカルロシミュレーションからも支持されている [57]。

3.5.4 物理的考察

以上の議論を踏まえて、下記の問題設定を行う：

- Q1.** マクロイオンのどのような性質が、強結合クーロン系において本質的役割を果たしているのだろうか？ 例えば、マクロイオンの形状は重要なのだろうか？
- Q2.** カウンターイオン間相互作用が弱いときですら、カウンターイオン分布は、この相互作用の影響を下式のように直接的に受ける (Poisson-Boltzmann 近似)：

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = N \frac{\exp[-\psi_c^{\text{PB}}(\mathbf{r}) - \psi_m(\mathbf{r})]}{\int d\mathbf{r} \exp[-\psi_c^{\text{PB}}(\mathbf{r}) - \psi_m(\mathbf{r})]}.\quad (3.40)$$

ここで ψ_c^{PB} は、Poisson-Boltzmann 方程式により自己無撞着的に決定されるカウンターイオンポテンシャルである。にもかかわらず、カウンターイオン間相互作用が非常に強いとき、(3.38) 式に示されるように、カウンターイオン分布がその影響を受けないというのは、一見すると逆説的である。この背後には、どのような物理的機構があるのだろうか？

前者に対しては 1.5.1 節が、後者には 1.5.3 節の (3.37) 式が、その解答を示唆している：

- A1. カウンターイオンとマクロイオン上の固定電荷とでは、**電荷分布の次元性が違うことが重要**である； カウンターイオンが3次元空間中を自由に分布できるのに対して、マクロイオンの荷電基は表面上に2次元的に分布している。この分布の次元性の違いが、エネルギーの規格化の際に、重要となってくる。すなわち、(3.22) 式からわかるように、マクロイオンとカウンターイオンの相互作用エネルギーが規格化により外部変数に依存しない形式へと変換される際に本質的役割を果たしているのは、表面積分測度の $d\tilde{S} = dS/L^2$ というスケーリング関係式である。従って、特定形状のマクロイオンについて再確認するまでもなく、**マクロイオンの形状は、本節の議論に全く影響を与えない**。そして、この次元性の違いの結果、強結合状態の特質である、カウンターイオン間相互作用とカウンターイオン・マクロイオン間相互作用エネルギーとの間の極端なエネルギーアンバランスが引き起こされるのである。
- A2. 強結合域では、Poisson-Boltzmann ポテンシャルが不安定解のため、**カウンターイオンポテンシャルの揺らぎが非常に大きくなってしまっている**； 強結合領域では、(3.33) で表されるようなクーロンエネルギーが無視される。これは大雑把に言えば、ポテンシャル場の安定化を促す復元力が無視できるような状態である。その結果、カウンターイオンポテンシャルはあらゆる値をとれる。しかし、そのような揺らぎの大きい場合は、熱力学的平均をとってしまえば均されてしまい、場所に依らない一定値になってしまう；(3.35) 式。その結果、第一近似的には表に現れない。(3.37) 式は、この **Fluctuating Potential 描像** を直接的に反映した表現となっている。この場合、“均されて効かない” ということが、「積分すると分母と分子が相殺される」として表現されている。図 3.5 は、このことを外部変数マップとしてまとめたものである。

3.6 同符号マクロイオン間の長距離引力

3.6.1 2 体系相互作用の強結合近似： 板・棒の場合

2 体系と前節の一体系で違う点は、マクロイオン間の相互作用エネルギー E_{mm} の有無だけである。板・棒の場合には、カウンターイオン総数 N を用いて $E_{mm} = N\epsilon_{mm}$ のようにスケールすると、

$$\epsilon_{mm} = \begin{cases} -\pi z \sigma l_B d & [\text{plate}] \\ -z \eta l_B \ln(R/a) & [\text{rod}], \end{cases} \quad (3.41)$$

と書ける。ここで、 d と R はそれぞれ板間距離と棒間距離を、また、 $e\eta$ は棒の線電荷密度を表している。棒に関しては、座標系の導入も兼ねて図 3.6 にその概要も示してある。

先程と同様に、特性長 $L = 1/(z\sigma l_B)$ で規格化すると、

$$\epsilon_{mm} = \begin{cases} -\pi \tilde{d} & [\text{plate}] \\ -2\pi \tilde{a} \ln X & [\text{rod}], \end{cases} \quad (3.42)$$

となる。ここで、 $X = R/a$ と置いた。また棒の表面電荷密度 $e\sigma$ が、 $\eta = 2\pi a\sigma$ と与えられることも用いている。

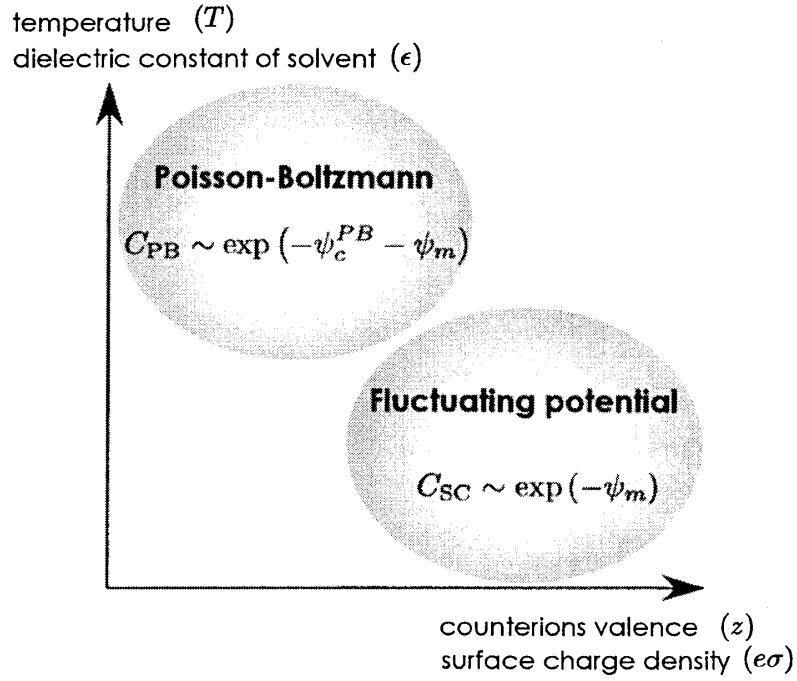


図 3.5: 見取り図：どんな実験条件のとき、Poisson-Boltzmann と Fluctuating Potential 描像がそれぞれ、適用可能かを示している。結合定数の定義 $\Gamma \equiv z^3(e^2/4\pi\epsilon k_B T)^2\sigma$ を思い出せば、それぞれの領域が、弱結合 $\Gamma \ll 1$ と強結合 $\Gamma \gg 1$ に対応していることがわかるだろう。

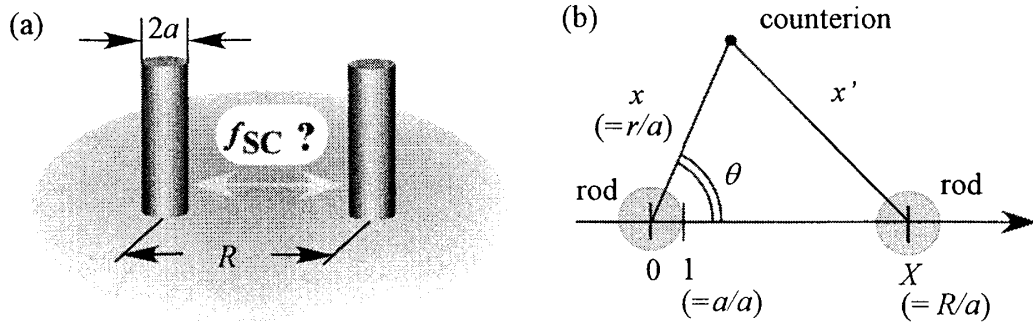


図 3.6: 同符号棒間相互作用の円筒座標系を用いた記述。

一体系の場合の出発式 (3.31) に $E_{mm} = N\epsilon_{mm}$ を加えたのが、2体系のそれである：

$$Z_N = \int D\Psi \exp \left[-\frac{1}{8\pi\Gamma} \int d\tilde{\mathbf{r}} |\nabla\Psi(\tilde{\mathbf{r}})|^2 - N\epsilon_{mm} - im_{sp}\{\Psi\}N + N \right]$$

$$im_{sp}\{\Psi\} = \ln \left[\frac{N}{\int d\tilde{\mathbf{r}} e^{-i\Psi - \psi_m}} \right]. \quad (3.43)$$

ここでマクロイオンポテンシャル ψ_m は、2体板・棒の場合には、

$$\psi_m(\tilde{x}) = 2\pi\{\tilde{x} + (\tilde{d} - \tilde{x})\} = 2\pi\tilde{d} \quad [\text{plate}]$$

$$\psi_m(x) = 4\pi\tilde{a} \ln(xx') \quad [\text{rod}] \quad (3.44)$$

と与えられる。ただし棒の場合には、図 3.6 からわかるように、 $x = r/a$ 、及び、 $x' = \sqrt{x^2 + X^2 - 2xX \cos \theta}$ と置いているので、規格化には依らない。(3.43) 式の第一行右辺の指数の肩は、 $N \gg 1$ と $1/\Gamma \ll 1$ のとき、一体系の場合と同様の強結合近似が正当化され、

$$Z_N \approx \int D\Psi \exp [-N\epsilon_{mm} - im_{sp}\{\Psi\}N + N]$$

$$= \langle \exp [-N(\epsilon_{mm} + i\Psi - 1)] \rangle_{\Gamma \leftarrow \infty} e^{-im_{sp}\{0\}N} \quad (3.45)$$

と簡単になる。ここで、 $e^{-im_{sp}\{0\}} = \int d\tilde{\mathbf{r}} e^{-\psi_m}$ である。

さて、マクロイオン間相互作用 f_{SC} は、

$$f_{SC} = \begin{cases} L^{-1} \partial \ln Z_N / \partial d & [\text{plate}] \\ a^{-1} (\partial \ln Z_N / \partial X) & [\text{rod}], \end{cases} \quad (3.46)$$

より求まることを思い出そう。この式は、(3.45) という近似表現の下では、

$$f_{SC} = \begin{cases} 2\pi\sigma^2 l_B A - N \partial(im_{sp}\{0\}) / \partial d & [\text{plate}] \\ 2\eta^2 (l_B/a) X^{-1} - a^{-1} N \partial(im_{sp}\{0\}) / \partial X & [\text{rod}], \end{cases} \quad (3.47)$$

のように書き直される。ここで、 A は荷電板一枚の面積である。上式より、具体的表現を得るには、あと $\int d\mathbf{r} e^{-\psi_m}$ の計算が必要なだけであることがわかる。

3.6.2 同符号板間の圧力式

2枚板系の場合のマクロイオンポテンシャルは、(3.44) のように場所に依らない一定値である。従って、積分 $I = \int d\mathbf{r} e^{-\psi_m}$ は自明である：

$$I = dA \exp(-2\pi d(z\sigma l_B)). \quad (3.48)$$

これと (3.47) より、

$$f = \frac{\sigma A}{zd} - 2\pi\sigma^2 l_B A \quad (3.49)$$

が得られる。ここで、カウンターイオン総数 N が $N = 2\sigma A/z$ と与えられることを用いた。上式より、単位面積当たりの相互作用力、すなわち、圧力 $P = f/A$ が、(3.14) で与えられることが確認される。この我々の枠組みにより再導出された力は、先述のとおり、図 3.3 のようなプロファイルを示す長距離引力である。

3.6.3 同符号棒間に働く単位長さあたりの力

Manning 凝縮点での解析式— (3.44) 式のマクロイオンポテンシャル ψ_m を、線電荷密度 η を用いて再表現すると、

$$\psi_m(\tilde{\mathbf{r}}) = 2z\eta l_B \ln(xx') \quad (3.50)$$

のように与えられるので、積分 $I = \int d\mathbf{r} e^{-\psi_m}$ は

$$I = \int d\mathbf{r} (xx')^{-2z\eta l_B} \quad (3.51)$$

と書ける。これからわかるように、計算遂行上の煩雑さは、線電荷密度 η に直接依存する。そこでここでは、最も簡単な

$$\eta_M = \frac{1}{zl_B} \quad (3.52)$$

を採用することにする。この線電荷密度は、いわゆる Manning 凝縮のはじまる臨界値に相当しており、無限希釈系の孤立荷電棒の場合には、カウンターイオンが棒表面に吸着するか否かの境界条件である。すなわち、本節で示す引力は、凝縮カウンターイオンの棒に沿った揺らぎの作る van der Waals 的引力 [59] とは全く異なる起源のものである。

このとき、積分範囲を顕に書くと、

$$\begin{aligned} I &= a^2 (i[0, \Lambda/a] - 2i[0, 1]) \\ i[pq] &= \int_p^q (2\pi x) dx \int d\theta \frac{1}{x^2} \frac{1}{(x^2 + X^2 - 2xX \cos \theta)} = \int_p^q dx \frac{1}{x|x^2 - X^2|} \end{aligned} \quad (3.53)$$

となる (Λ : システムサイズ)。ここで、棒の占有体積分を積分から排除する際、反転対称性 (左右どちらの棒に原点を置くかに結果は依らない) を利用している。上式右辺は、 $x=0$ と $x=X$ で発散点を持っているが、これは今の場合、下記のような手続きにより正則化可能である:

$$\begin{aligned} i[0, \Lambda/a] &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} i[0, \Lambda/a] - i[X - \epsilon, X + \epsilon] - i[0, \epsilon] \\ i[0, 1] &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} i[0, 1] - i[0, \epsilon]. \end{aligned} \quad (3.54)$$

ただし、システムサイズよりは棒間距離が充分短いこと $\Lambda/R \gg 1$ は用いた。以上より、

$$I = \frac{2\pi a^2}{X^2} \ln \left(\frac{X^2 - 1}{2} \right) \quad (3.55)$$

となる。

(3.55) 式を用いて、(3.47) で与えられる相互作用 f_{SC} を計算すると、

$$\frac{f_{SC}}{L\eta_M^2} = \frac{2l_B}{a} \left[-\frac{1}{X} + \left(\frac{2X}{X^2 - 1} \right) \frac{1}{\ln 0.5(X^2 - 1)} \right], \quad (3.56)$$

と与えられる。この式のプロファイルを図 3.7 に示す。板の場合には、図 3.3 のように、長距離引力といっても無限遠でも相互作用が 0 にならない極限式しか得られなかった。一方棒の場合には、下図からわかるように、引力的極小値をもつ Lennard-Jones 型プロファイルを示している。

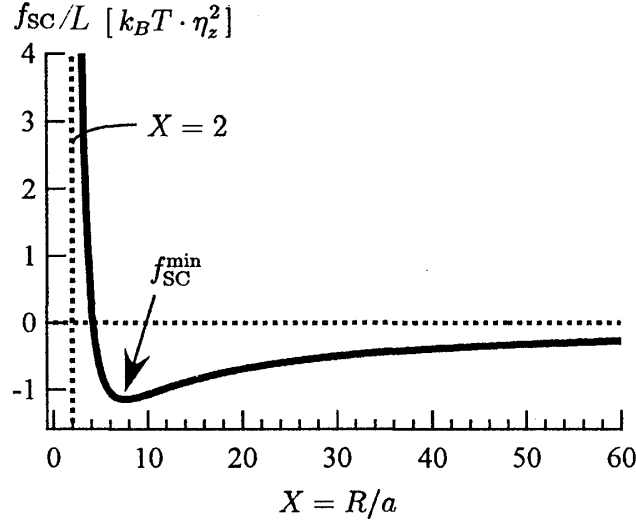


図 3.7: 同符号の平行荷電棒 2 本 + カウンターイオン系の単位長さ当たりの力 $[f_{SC}/L]$ の距離 ($X = R/a$) 依存性。ただし、線電荷密度は $\eta = 1/(z l_B)$ (Manning threshold) である。棒間剛体斥力は考慮しておらず、相互作用のうちの静電的寄与を抽出した部分の図示である。

式 (3.56) と図 3.7 を照らし合わせながら、もう少し詳しく、いくつかの特徴について見ていくことにしよう：

1. 接触時のクーロン斥力が、記述できている： 棒間の剛体斥力を本式 (3.56) は考慮していない。それでも、正しい理論であれば、接触時のクーロン斥力が再現されるべきである。例えば、Poisson-Boltzmann 近似の下では、相互作用は $f_{PB}/L\eta^2 = l_B/(aX)$ と書け、裸の斥力の半分となる [58]。しかし、上述のカウンターイオンの棒に沿った揺らぎを考慮した van der Waals 的引力理論の場合には、従来、この接触時斥力が導出できなかった [59]。一方、本式 (3.56) の場合、接触力は、 $f_{SC}/(L\eta_M^2)|_{x=2} \approx 2.3(l_B/a)$ となり、裸のときの値とほぼ等しくなるのである。
2. 無限遠で $f_{SC} \rightarrow 0$ である： 直観的に自明であるが、板の場合には、これが再現できなかった。一方、棒系の場合、図 3.7 から示唆されるように、 $f_{SC} \rightarrow 0$ は式 (3.56) から確認できる。
3. 長距離引力である： 引力的極小値は、 $X_{min.} = 7.6$ 付近にある。これが、van der Waals 的引力理論の短距離性 ($2 \leq X_{min.} \leq 3$) と最も対照的な特徴である。

極小値のスケーリング関係式— (3.56) 式は、極小値が

$$f_{SC}^{min}/L\eta^2 \sim l_B/a \quad (3.57)$$

のようなスケーリング関係式を持つことを示唆している。実際以下で見るように、強結合条件下では、この関係が一般の線電荷密度でも成立することを示すことができる。そのために、マクロイオン間相互作用式 (3.47) を、もう一度表示してみよう：

$$f_{SC} = -a^{-1}N \frac{\partial}{\partial X} (\epsilon_{mm} + im_{sp}\{0\}). \quad (3.58)$$

$N = L\eta/z$ を思い出すと、上式より、(3.57) 式が成立するためには、

$$\partial\epsilon_{mm}/\partial X \sim \partial im_{sp}\{0\}/\partial X \sim z\eta l_B \quad (3.59)$$

であれば良いことがわかる。この確認は容易で、荷電密度に依らず、実際、

$$\begin{aligned} \frac{\partial\epsilon_{mm}}{\partial X} &= -z\eta l_B \frac{\partial \ln X}{\partial X} \\ \frac{\partial im_{sp}\{0\}}{\partial X} &= \frac{\partial \ln \int d\mathbf{r} (xx')^{-2z\eta l_B}}{\partial X} \\ &= -2z\eta l_B \frac{\int d\mathbf{r} (xx')^{-2z\eta l_B - 1} \partial x' / \partial X}{\int d\mathbf{r} (xx')^{-2z\eta l_B}} \end{aligned} \quad (3.60)$$

と与えられる (Q. E. D.)。

下図からわかるように、このスケーリング関係式 (3.57) は、最近の分子動力学シミュレーションの結果 [60] から支持される。

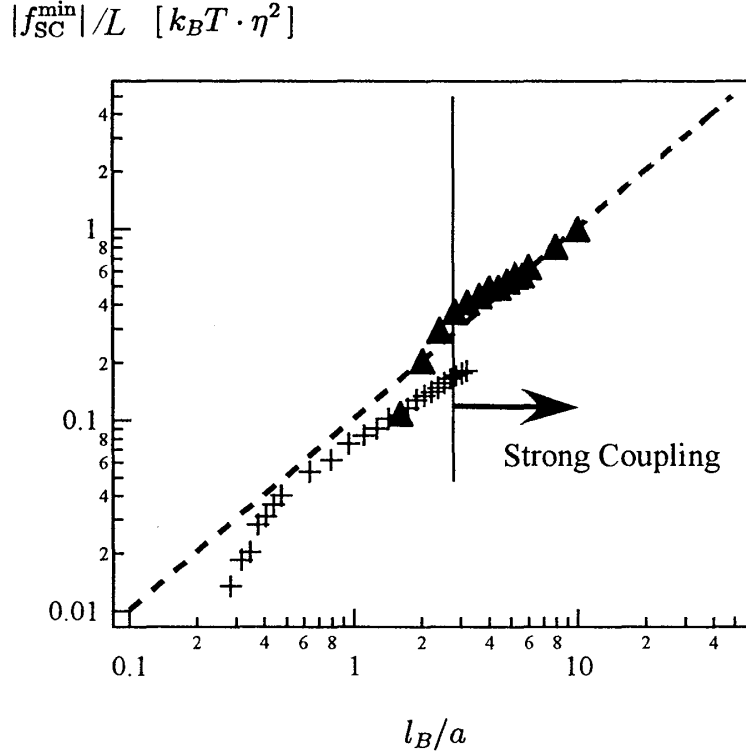


図 3.8: 極小値の Bjerrum 長依存性。シミュレーションデータ [60] のマーカの違いは、棒の半径によるもの。 l_B/a の減少と共に結合定数が小さくなると、 $f_{SC}^{\min}/L\eta^2 \sim l_B/a$ から逸れ始めることがわかる。強結合域での、直線とデータの傾きの一致に注目したい。点線は上述の Manning 凝縮点での計算結果を用いているため、シミュレーションデータとの定量的一致に関しては、今のところ自明でない。

第4章 剛体球ガラスへの形式Dの適用

—— 圧力発散機構の考察 (II部後半)

4.1 剛体球系に関する最近の話題

粒子間のポテンシャルとして、剛体ポテンシャルしか存在しない系（剛体球系）の利点は、温度パラメータを無視できるという単純さにある。この非熱性は、例えば、以下のような考察からも予期できる：剛体ポテンシャル強度 U が、 $U = \infty, 0$ なので、2体相互作用のボルツマン因子 $e^{-U/k_B T}$ は、温度に依らず2値 (0, 1) しか取らないのである。事実、剛体球系の相図は、温度に依存しない。

剛体球系に有効なパラメータは、体積分率 ϕ である。本論文では、 ϕ を $\phi = 4\pi a^3 \rho / 3$ と定義する¹。ここで、 a と ρ は、それぞれ、剛体球の半径および数密度である。 ϕ の変化により、種々の相変化が生じるのである。このことから、体積分率が、いわば、温度の役割を果たしていることがわかる。以下では、具体的に、どのような相変化が最近注目を集めているか、1成分系と2成分系に分けて、それぞれ紹介する。

1成分系

本系に関する研究の歴史は、古い。その seminal work は、Alder と Wainwright による 1957 年の仕事にまで遡る [2, 40]。彼等は、計算機実験により、純粋に剛体斥力しかない系においてすら、固液 1 次相転移が起きることを示した。引力のない系でも、相転移が存在することを示唆するこの仕事は、耳目を引いた。その後の、単純液体論 —あるいは、流体の van der Waals 描像²— が隆盛となる背景でもある。

P (圧力)- ϕ 相図は、すでに、“第 II 部の概要” の図 II-2 に示してある [40]。最近の関心は、もっぱら、点線の準安定線に集まっている。十分にゆっくりと体積分率を上げていく場合には、³凍結点 $\phi = 0.494$ で結晶相へと 1 次相転移する。しかし、そうでない場合には、過冷却液体からガラスへと変化していき、最後には、最密充填の体積分率 $\phi = 0.74$ に達する手前で、圧力が発散して、それ以上の系変化が不可能となる。この準安定線に沿った圧力発散状態は、random close packing

¹文献によって、数因子の定義が異なる。

²いわゆる、熱力学的摂動論 [2] の立場。1960 年代に得られた Ornstein-Zernike 方程式解の成果を踏まえて、1970 年代に精力的な研究が行われた。その結果、液体の熱力学量、相転移挙動は、reference system である剛体球系により決定付けられており、引力相互作用の詳細には依らないということが示された。例えば、熱力学的摂動論の創設者等による、近年の解説記事 [61, 62] を見られたい。

³計算機実験では、これを、剛体球の半径を増大させることで実現している。

(結晶化を経由しないランダム充填状態)と呼ばれている。

上述の準安定線に関連して、近年、Torquato 等によって、明示された論点は2つある。1つは、**ガラス熱力学的転移の実在性** [40, 63] について。そしてもう1つが、**random close packingの普遍性** [64] についてである。

まず、前者について述べよう。ガラス熱力学的転移が実在するという意味は、以下の通りである [41]：この立場では、実験で観測されるガラス転移とは、Kauzmann 温度におけるガラス状態への熱力学的2次相転移⁴が、動力学的な理由でマスクされた現象であると考ええる。すなわち、理想的には、過冷却液体のエントロピーが結晶のそれと等しくなる Kauzmann 温度において、ガラス状態へと2次転移するはずである。

しかし、このような転移存在の有無の判定は難しい。なぜなら、2次相転移であるかどうか判定するには、圧力 P の体積分率 ϕ に関する1階微分に不連続性が出るかどうか見極めなくてはならないからである。これは、 P - ϕ 曲線の滑らかさを云々しなくてはならないことを意味している。実際、決着はなかなかつかなかった。ところが最近、熱力学的転移の立場に打撃を与えるシミュレーション結果が示された [63]。それは、剛体球の半径が多分散で、予め、結晶化が回避された系の計算機実験である。その結果によれば、 P の ϕ に関する1階微分は、どのような過程を経てガラス化しても、何ら特異性を示さなかった。もちろん、この結果のみから、ガラス熱力学的転移の実在性を否定することは難しい。今なお、活発な論争が続いている。

一方、random close packing (これ以上圧縮できない非結晶状態) については、その”random”という言葉の曖昧さにもかかわらず、一意に定義できる普遍状態であると、長い間信じられてきた。確かに、実験・シミュレーションの両方面から、 $\phi = 0.64$ 付近で random close packing になることが示唆されてきている。だが厳密に言えば、計算機実験のプロトコルにより、 $\phi = 0.6, 0.65, 0.68, \dots$ と、その値は変化する。この状況を、Torquato 等が、**2秩序変数描像を用いて整理し直した** [64]。その詳細を、以下で見てみよう。

彼等は、まず、圧縮速度 Γ により、 0.64 (Γ 大) から 0.68 (Γ 小) までの異なる体積分率の random close packing が得られることを示した。次に、これら種々の random close packing を、2秩序変数マッピング (図 4.1) を用いることで整理した。図 4.1 は、random close packing 状態が、ある特定の体積分率における特異状態ではなく、流体と結晶の間間的な秩序状態群であることを明示している。ここで、横軸 Q は、ボンド秩序変数と呼ばれるものに相当し、縦軸の T が、並進秩序変数である。このボンドとは、系の回転対称性を記述するのに導入された変数ベクトルで、最近接粒子との間の重心変位ベクトルを指している。そしてボンド秩序変数 Q は、ボンドベクトルの球面調和関数に関する平均として定義されている。また、並進秩序変数 T は、数密度の一樣密度からのズレの平均量である。 Q や T の詳細な定義は、参考文献 [64] を参照されたい。

2秩序変数マッピング (図 4.1) は、さらに、 $\phi_R \approx 0.64$ の random close packing が、凍結点 ($\phi = 0.494$) の流体と大差ない秩序状態であることを示唆している。このことは、ゲル化・ガラ

⁴ただし、オーダーパラメータも不連続変化する、エキゾチックな相転移である。

ス化、等を統一的に理解するキーワードとして最近注目を集めている”jamming”という用語 [65] を用いると、より明瞭に表現できる：Torquato 等の表現に依れば [64]、従来、 $\phi_R \approx 0.64$ で起きると考えられてきた random close packing は、jammed structure のうち、最も秩序化されていない状態に相当しているのである。

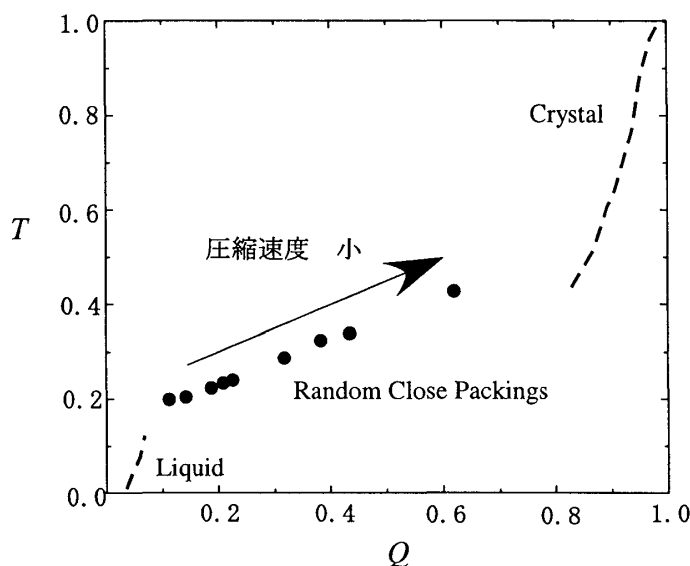


図 4.1: Random Close Packings の 2 秩序変数表示（一番左の黒点が、 $\phi_R \approx 0.64$ に相当している。）

2 成分系

ここで言う 2 成分系とは、半径の異なる 2 種類の剛体球の混合系を指している。積分方程式を用いた古典的仕事以来、長い間、この系は、どのような半径比でも相溶すると考えられてきた。ところが、1990 年代に入って、半径比の大きい非対称性混合系の場合には、スピノーダル点にアクセス可能であることが、相次いで示唆された [3]。

この非対称性混合系の非相溶性は、“枯渇効果”と呼ばれる、純粋にエントロピー起源の現象であると考えられている。この効果の最も単純な説明は、大きい粒子が凝集した方が、小さい粒子が自由に動ける空間が大きくなり、エントロピー項が得をする、といったものである。ただし、この枯渇描像を具体的に式表現するには、剛体ポテンシャルの詳細な取り扱いが要求される。単純ではない。

以上のようなことから、“枯渇効果”という、古くから知られた問題の理論的見直しが、最近盛んである。現在、イギリス・ドイツ等の主にヨーロッパのグループにより、“枯渇ポテンシャル”の精密な導出や、それを用いた 2 成分系の相図構築、等が、精力的に行われている [3, 62, 66]。

それらの仕事の出発点として常に引用されるのが、日本人の Asakura-Oosawa による 1954 年の論文である [67]。彼等は、コロイド-高分子混合系の相分離を説明するために、枯渇ポテンシャルを導出した。Asakura-Oosawa ポテンシャルと呼ばれる式表現の修正は、現在行われている、密度

汎関数理論を用いた枯渴ポテンシャルの精密計算の主眼の1つでもある [66]。

枯渴ポテンシャルを含む系（今の文脈における、実効1成分系）では、上述の van der Waals 描像の範疇には納まらない、多様な相図が得られている。ポテンシャル形のわずかな変化により、相図ががらりと変わるのである [62]。例えば、非相溶状態でしばしば見出される、固体-液体相分離が安定で液-液相分離は準安定な相図構造は、タンパク質溶液のそれと類似しており、その観点からも注目されている [62]。⁵

4.2 本章の目的

本章では、1成分系における random close packing 問題に注目しよう。上述のように、剛体球ガラスの終着点（あるいは、圧力発散点）は、圧縮速度で変化する。すなわち、結晶の最密充填に伴う圧力発散のように、系の構造と発散挙動が1対1対応ではない。

従って、以下のような事項を明らかにする必要がある：

- **圧力発散機構**—とりわけ、 $\phi_R \approx 0.64$ 付近での発散を問題にしたい。図 4.1 より明らかなように、このとき、秩序状態は液体とほとんど変わりが無い。それにもかかわらず、なぜ、圧力発散するのであろうか？ 少なくとも、従来の剛体球流体を記述する Percus-Yevick 等の著名な状態方程式群は、このような発散を予言しない。剛体球ガラスを記述する新しい枠組みと、それに基づく、圧力発散を説明する新しい物理的描像の創出が要求されているのである。
- **ガラス極限の履歴依存性**—ガラスとして存在できる極限（圧力発散点）は、履歴により変化する。従って、上記の圧力発散機構は、圧縮速度により、発散点が変化することを説明するものでなくてはならない。

本章の主目的は、前者の問題を明らかにすることにある。剛体球ガラスを記述する新たな枠組みとして形式 D を用いることにより、このことが可能となる。後者の問題についても、最後に考察する。

4.3 問題設定・形式 D の有効性

図 II-2 を再覧するとわかるように、問題の圧力発散は、下記のような微係数発散で言い換えることも可能である：

$$\left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_{\rho \rightarrow \rho_R} \rightarrow \infty. \quad (4.1)$$

ここで ρ_R は、random close packing 数密度である。そこで、圧力ではなく微係数と

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{N,T} = \frac{1}{\bar{\rho} \chi T} \quad (4.2)$$

⁵現在のバイオ研究の要であるタンパク質の構造解析にとって、タンパク質の結晶化実現の迅速化は必須の課題である。そういった意味でも、タンパク質溶液からの結晶生成メカニズムを知ることは、極めて重要である。

のように関係付けられる等温圧縮率に注目することにする ($\bar{\rho}$ は、系全体に均した密度)。このとき (4.1) 式は、

$$\chi_T|_{\rho \rightarrow \rho_R} \rightarrow 0 \quad (4.3)$$

を与える。これより、圧力発散機構を考えるにあたって、以下のような問題設定が可能であることがわかる：

ガラスのような不均一凍結系の圧縮率が消滅するための必要条件は何か？

上記問いに答えるためには、不均一凍結系の圧縮率表式を新たに導出しなくてはならない。

そこでまず、圧縮率に関する基本関係式を復習しておこう [2]。一つは、系の粒子数揺らぎとの関係式

$$\bar{\rho} k_B T \chi_T = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \quad (4.4)$$

である。ここで $\langle \dots \rangle$ は、グランドカノニカル系での平均値を表している。上式は、以下の関係式

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{1} \hat{\rho}(\mathbf{1}) &= \langle N \rangle \\ \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \langle \hat{\rho}(\mathbf{1}) \hat{\rho}(\mathbf{2}) \rangle &= \langle N^2 \rangle \end{aligned} \quad (4.5)$$

に注意すると、

$$\bar{\rho} k_B T \chi_T = \frac{1}{\langle N \rangle} \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \langle \hat{\rho}(\mathbf{1}) \hat{\rho}(\mathbf{2}) \rangle - \langle \hat{\rho}(\mathbf{1}) \rangle \langle \hat{\rho}(\mathbf{2}) \rangle \quad (4.6)$$

のように書き直される。今、密度演算子のフーリエ変換表示として

$$\hat{\rho}_k = \frac{1}{V^{1/2}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (4.7)$$

を採用し、さらに $\delta\rho_k = \hat{\rho}_k - \langle \hat{\rho}_k \rangle$ と置くと、結局

$$\bar{\rho}^2 k_B T \chi_T = \lim_{k \rightarrow 0} \langle |\delta\rho_k|^2 \rangle \quad (4.8)$$

が得られる。上式が、液相では通常を表式 $\bar{\rho}^2 k_B T \chi_T = \langle |\hat{\rho}_k|^2 \rangle$ に帰着する⁶ことを了解するには、液相での平均密度が $\langle \hat{\rho}_k \rangle = \bar{\rho}$ となることを思い出せば良い。

本章では、上式 (4.8) の平均操作 $\langle \dots \rangle$ を、先験的に

$$\begin{aligned} \bar{\rho}^2 k_B T \chi_T^g &= \lim_{k \rightarrow 0} \langle |\delta\rho_k^g|^2 \rangle_{t \leq \tau_\alpha} \\ \delta\rho_k^g &= \hat{\rho}_k - \varphi_k^g \end{aligned} \quad (4.9)$$

と置き換えることが可能なものと仮定する。ここで、下添え字 $t \leq \tau_\alpha$ は、異なる準安定状態へのホッピング時間よりも短いタイムスケールでの時間平均操作を表している⁷。次ページの図 4.2 は、その図説である。

⁶教科書によって、フーリエ変換の規格化の相違に起因した微妙な表現のブレがある。

⁷さらに言えば、 τ_α の α は、ガラス用語である α -緩和のつもり。

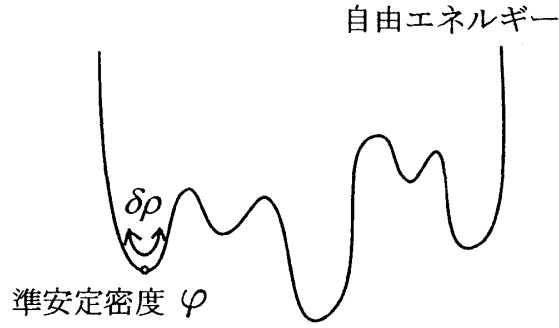


図 4.2: 自由エネルギーランドスケープ。

これを見るとより一層明らかなように、(4.9) 式が示唆しているのは、ガラスの等温圧縮率は、自由エネルギー多谷構造（ランドスケープ）中の任意のベースン（ミニマム）にトラップされているときの、そのベースン周りでの密度揺らぎと関連付けられるという仮説である。この仮定は、実質上、妥当であるように思われる。なぜなら、実際の圧縮率（ないしは、圧力）などの静的測定において、ガラス化後の非常に遅い緩和時間よりも十分に長く測定時間を取っていることなどは、ほとんど無いからである。

(4.9) 式のような物理量を計算するのに、下に再掲した形式 D は有効である。

$$e^{-\Omega} = \int D\rho e^{-F_{HK}\{\rho\} - \Psi\{\rho\} - \rho \cdot \tilde{J}} \quad (4.10)$$

理由は以下の通り：

- 剛体系を含むいかなる相互作用系にも適用可能な一般形式である。
- 準安定密度 φ_k^g が停留解として表現可能である：

$$\left. \frac{\delta(F_{HK} + \Psi)}{\delta\rho} \right|_{\varphi^g} = -J + \mu \quad (4.11)$$

- 密度汎関数積分表示なので、停留解周りでの揺らぎの計算も直ぐできる。

次節で見るように、実際、ガラス系の等温圧縮率の単純な表式が一般的議論により得られる。

4.4 不均一凍結系の密度揺らぎ

本節の結論式を最初に与えておこう。形式 D を用いると、ベースン周りの密度揺らぎは

$$\langle |\delta\rho_k^g|^2 \rangle_{t \leq \tau_\alpha} = \frac{|\bar{\rho} S_k|^2}{\bar{\rho}_A S_k + |\Delta\tilde{\varphi}_k^g|^2} \quad (4.12)$$

と与えられる。ここで、 $\bar{\rho}_A$ や $\Delta\tilde{\varphi}_k^g$ の具体的表式に関しては、後ほど特定することにする。また S_k は、均した濃度が $\bar{\rho}_A$ となる系の構造因子である：

$$S_k \equiv S(\mathbf{k}; \bar{\rho}_A) = \frac{1}{\langle N \rangle} \langle \hat{\rho}(\mathbf{1}) \hat{\rho}(\mathbf{2}) \rangle. \quad (4.13)$$

本表現の考察は次節に譲るとして、ここではその導出の詳細を示す。ガウス近似レベルでの計算結果なので、焦点は、「形式 D のハミルトニアン²の 2 階微分が、停留解上でどのように書けるのか？」にある。

第 1 章で導出したように、 $\Psi\{\rho\}$ は第 1 近似（ガウス近似）の下で、

$$\begin{aligned}\Psi &= -\ln \omega\{\rho\} \\ \omega\{\rho\} &= \int D(\Delta\psi) \exp\left(-\frac{1}{2} \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \Omega^{(2)}\{\psi_{sp}\{\rho\}\} \Delta\psi(\mathbf{1}) \Delta\psi(\mathbf{2})\right)\end{aligned}\quad (4.14)$$

と表される [$\Omega^{(n)} \equiv \delta^n \Omega / \delta\psi(\mathbf{1}) \cdots \delta\psi(\mathbf{n})$]。このとき、外源ゼロ $J = 0$ の停留方程式 (4.11) は

$$F'_{HK}|_{\varphi^g} = \frac{\omega'}{\omega}\bigg|_{\varphi^g} + \mu \quad (4.15)$$

と書き直される。これ以後、' や '' は密度汎関数の 1 階および 2 階微分を示すものとする。一方、形式 D のハミルトニアン²の 2 階微分は

$$F_{HK}'' + \Psi'' = F_{HK}'' + \left(\frac{\omega'}{\omega}\right)^2 - \frac{\omega''}{\omega} \quad (4.16)$$

である。4 体以上の密度相関関数は考えないものとする、上式右辺の最終項が無視できるため⁸、停留解 (4.15) 上では、

$$(F_{HK}'' + \Psi'')|_{\varphi^g} = \frac{\delta^2 F_{HK}}{\delta\rho(\mathbf{1})\delta\rho(\mathbf{2})}\bigg|_{\varphi^g} + \left[\frac{\delta F_{HK}}{\delta\rho(\mathbf{1})}\bigg|_{\varphi^g} - \mu\right] \left[\frac{\delta F_{HK}}{\delta\rho(\mathbf{2})}\bigg|_{\varphi^g} - \mu\right] \quad (4.17)$$

となる。

さらに進むには、ある一様密度の周りでの展開表現が便利である。今の場合、簡単のため

$$F'_{HK}|\bar{\rho}_A = F'_{HK}|_{\varphi^g} = \mu \quad (4.18)$$

を満たす値を採用することにする。ただし融点よりも大きい体積分率を考えているので、この値 $\bar{\rho}_A$ は、単純に均した密度 $\bar{\rho}$ とは異なるはずである。そこで、通常の密度 μ と区別するため \sim を付けることにする：

$$\Delta\tilde{\varphi}^g(\mathbf{1}) = \varphi^g(\mathbf{1}) - \bar{\rho}_A. \quad (4.19)$$

ここでようやく、(4.12) に現れた $\bar{\rho}_A$ や $\tilde{\varphi}_k^g$ の精確な表式が明らかとなった。(4.18) を満たす一様密度の周りで展開すると、(4.17) は

$$\begin{aligned}(F_{HK}'' + \Psi'')|_{\varphi^g}(\mathbf{1}-\mathbf{2}) &= \frac{\delta^2 F_{HK}}{\delta\rho(\mathbf{1})\delta\rho(\mathbf{2})}\bigg|_{\bar{\rho}_A} \\ &+ \int d\mathbf{3} d\mathbf{4} \frac{\delta^2 F_{HK}}{\delta\rho(\mathbf{1})\delta\rho(\mathbf{3})}\bigg|_{\bar{\rho}_A} \frac{\delta^2 F_{HK}}{\delta\rho(\mathbf{2})\delta\rho(\mathbf{4})}\bigg|_{\bar{\rho}_A} \Delta\tilde{\varphi}^g(\mathbf{3}) \Delta\tilde{\varphi}^g(\mathbf{4})\end{aligned}\quad (4.20)$$

⁸ ω'' は、4 体密度相関関数に等しい $\Omega^{(4)}$ で表される。

のように簡単になる。構造因子との関係式

$$F_{HK}''(\mathbf{k})|_{\bar{\rho}_A} = \frac{1}{\bar{\rho}_A S_k} \quad (4.21)$$

に留意すると、さらに、

$$\mathcal{F}_D'' \equiv (F_{HK}'' + \Psi'')|_{\varphi^g}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\bar{\rho}_A S_k} + \left| \frac{\Delta \tilde{\varphi}_k^g}{\bar{\rho}_A S_k} \right|^2 \quad (4.22)$$

というフーリエ変換表示が得られる。

以上で、(4.12) 式の導出は基本的には終りである。念のため確認すると、以下の通り：鞍点 φ^g の周りでの密度揺らぎの平均値は、

$$\langle |\delta \rho_k^g|^2 \rangle = \frac{1}{\int D\delta \rho_k^g e^{-1/2 \sum_k \mathcal{F}_D'' |\delta \rho_k^g|^2}} \int D\delta \rho_k^g |\delta \rho_k^g|^2 \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_k \mathcal{F}_D'' |\delta \rho_k^g|^2 \right) \quad (4.23)$$

と与えられるので、結局、(4.22) の逆数が得られる。これは、(4.12) に他ならない。

4.5 圧力発散機構：圧縮率消滅条件からの考察

不均一凍結系の圧縮率 χ_T^g は、(4.9) と (4.12) より

$$\bar{\rho}^2 k_B T \chi_T^g = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{|\bar{\rho} S_k|^2}{\bar{\rho}_A S_k + |\Delta \tilde{\varphi}_k^g|^2} \quad (4.24)$$

と与えられる。ここで、右辺の添え字 A に注意されたい。 $\bar{\rho}$ が系全体に均した濃度であるのに対し、 $\bar{\rho}_A$ は、条件 (4.18) より求まる量である。ただ液相では、 $\bar{\rho}_A \rightarrow \bar{\rho}$ や $\Delta \tilde{\varphi}_0^g = \bar{\rho}_A - \bar{\rho} \rightarrow 0$ となるため、上式は良く知られた構造因子との関係式

$$\bar{\rho}^2 k_B T \chi_T = \lim_{k \rightarrow 0} \bar{\rho} S(\mathbf{k}; \bar{\rho}) \quad (4.25)$$

へと帰着する。

(4.24) 式より、最密充填密度 $\bar{\rho}_c$ より手前で圧縮率が消滅する可能性が見えてくる：それは、圧縮率を測定している間トラップされているベースン（準安定極小）自体の密度-密度相関関数 $|\varphi_k^g|^2$ が、

$$\lim_{k \rightarrow 0} |\varphi_k^g|^2 \rightarrow \infty \quad (4.26)$$

という条件を満たす場合である。このとき、(4.24) の分母が大きくなり

$$\bar{\rho}^2 k_B T \chi_T^g \rightarrow 0; \quad \bar{\rho} < \bar{\rho}_c \quad (4.27)$$

となる。今、ガラスの非晶性を、種々の周期 \mathbf{k}_i と相関長 ξ_i の重ね合わせとして、

$$|\varphi_k^g|^2 \sim \sum_i \frac{1}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_i)^2 + (1/\xi_i)^2} \quad (4.28)$$

のように表現する [68] と、

$$\lim_{k \rightarrow 0} |\varphi_k^g|^2 \sim \xi_0^2 + \frac{1}{k_1^2 + (1/\xi_1)^2} + \dots \quad (4.29)$$

と書けるので、条件 (4.26) は密度相関長 $\xi_0 \rightarrow \infty$ が満たすとき実現されることがわかる。

問題は、” ガラス系において、 $\xi_0 \rightarrow \infty$ のような系全体に広がった不均一構造が存在するのか？” という点である。過冷却液体に関する Fischer 等の散乱実験に依れば、実在ガラスにおいては、そのような巨大クラスターの存在が示唆されている [69]。我々の関心のある剛体球系においても、本章冒頭で述べたように、random close packing が jammed network の出現と等価であると理解するならば、random close packing における $\xi_0 \rightarrow \infty$ はもっともらしい。

本章の締めくくりとして、以上の議論をまとめる：

- **圧力発散機構**：結論式 (4.24) から、凍結密度 φ^g の不均一性が系全体に広がったとき ($\xi_0 \rightarrow \infty$)、圧縮率が消滅（すなわち、圧力発散；(4.1) を参照）することがわかる。ただし、剛体球系の jammed structure の密度相関関数を計算した例が今のところ無いので、random close packing が本機構によるものかどうか、断定はできない。
- **履歴依存性**：もし、random close packing における圧力発散が、上記のような密度不均一性に起因しているのならば、発散点が動力的に変動するのは自明のように思われる。これは、自由エネルギーランドスケープ描像の立場で言えば、「どのベースンにトラップされるかは、kinetic pathway に依存する。」という良く知られた事実の言換えに過ぎないのである。
- **Fischer クラスタ [69] との関連**：過冷却液体では、非常に大きな静的不均一性（いわゆる、Fischer クラスタ）の存在が、光散乱実験により報告されている。ただし、本質的現象であるか否かについては、議論も多い。その一因が、圧縮率と構造因子の間の良く知られた関係式 (4.25) の破綻である。冷却に伴い圧縮率が減少しているにも関わらず、低角の散乱光強度が増大するのである。一方、圧縮率は不均一性が増大するほど減少することを示唆している我々の結論式 (4.24) に従えば、この実験結果は異常でもなんでもない。極く自然に説明されるのである。

今後の展望

最後に再び、本稿で行ってきたことを概観してみよう。これにより、今後の展望が見えてくる。

まとめ

第 I 部で開発された形式の特色は、以下の通りである：

- **密度場**— 変数として、流体系にとって最も基本的な物理量の一つである密度を選んでいる。従って、密度場の揺らぎを顕に考慮できる。
- **平均場**— 鞍点経路が、精確に平均場方程式を再現する。高分子系においてすら、それが可能である。すなわち、我々の形式から得られる鞍点方程式は、高分子系の高次構造の予測などで華々しい成果を収めている、Edwards タイプの自己無撞着場方程式を完全に再現するのである。
- **近距離相関**— ハミルトニアンが、例えば、Lennard-Jones ポテンシャルを顕に含んでいるとしよう。さらに計算を遂行するには、計算機の助けが必要である。しかし、その種の短距離ポテンシャルの詳細な取り扱い、単純液体論と呼ばれる分野で膨大に行われてきた事柄である。その結果、一様密度周りでの密度-密度相関がどうなるかは、良くわかっている。従って、ハミルトニアンが相関関数で表されるのならば、近距離相関に関する過去の知見をインプットした上で、揺らぎ効果を考慮できる。我々の形式は、それが可能である。しかも、熱力学的摂動論の精神を踏襲して、相互作用ポテンシャルを斥力部分と引力部分に手で分割する必要が無い。我々の形式 D は、（例えば、Lennard-Jones 系の相関関数を）直接、インプットできる。
- **内部自由度**— 本稿では、内部自由度を持つ系の代表例として、高分子を取り上げ、従来法とは異なる手続きにより、密度汎関数積分形式を求めている。その結果、上述のように、平均場方程式を精確に包含した形式が得られている。

さらに第 II 部では、第 I 部で得られた形式を具体的問題に適用することで、上記特色の有用性を示すことを目指した。取り上げた系は、非対称性電解質溶液と剛体球ガラスである。この 2 系を取り上げた理由、および、得られた成果は、以下の通りである：

- **非対称クーロン系**：高分子イオンのような多電荷担体と、それから解離した低分子イオンの混合溶液系を考えよう。このとき、ある条件下では、ほとんどの低分子イオンが、高分子イ

オン表面に吸着した状態が出現する。このような強結合状態を、揺らぎを含めて統一的に記述するには、従来のポテンシャル場による sine-Gordon 形式は向いていない。むしろ、双対な密度場で記述した方が、強結合状態の特異性を抽出しやすい。すなわち、密度場形式ならではの成果が得られるのである。実際、第3章では、密度場形式から出発することにより、強結合領域で有効な摂動展開法（強結合展開法）を開発することに成功している。さらに、この方法を用いることにより、最近提唱されている強結合描像の数式的記述も可能となった。

- **剛体球ガラス**：今回第1章で得られた形式Dの特色は、上述のように、短距離相関を直接インプットできる点にある。そこで、形式Dの最初の適用例として、引力成分が無い従来形式では取り扱いが不可能であった、剛体ポテンシャル系を取り上げた。その結果、従来の密度汎関数理論では得られなかった、圧力への密度-密度相関の寄与を見積もることができた。すなわち、我々の結果は、動的・静的に関わらず一様密度からのずれが生じているとき、系全体の圧力の増大がもたらされることを示している。その結果、密度不均一性が系全体に広がると圧力は発散するのである。本稿では、random close packing と呼ばれる剛体球ガラスの圧力発散と、上述の不均一性機構との関連可能性を指摘した。

将来の課題

方向性としては、2つある：(i) さらに有効な形式を開発していくこと、および、(ii) 今回得られた形式をさらに種々の問題に適用していくこと—である。

(i) 形式的拡充

現形式のわずかな拡張により、すぐできることが2つある：

- **形式 B+D**：例えば、相互作用ポテンシャルが、剛体ポテンシャルとクーロンポテンシャルの和で与えられるような場合を考えよう。この場合、相互作用に関する情報を全てハミルトニアンにインプットしていたら、液体論における mean spherical approximation (MSA) を超えるのは難しい。しかもクーロンポテンシャルは、その裸のポテンシャル形自体、良く調べられている。従って、このような系の場合、クーロンに関しては裸のポテンシャルで表現され、剛体ポテンシャルに関しては相関関数で表現されているようなハミルトニアンを用いたい。すなわち、第1章で導出した形式Bと形式Dのハイブリッド形式が欲しいのである。このような拡張は、簡単に行える。
- **他の内部自由度を持つ系に関する形式**：ひも（高分子）を、棒（液晶、等）や平面（膜）に置き換えて同様の形式を作ることも可能である。あるいは、等方球の場合ですら、球表面に座標系を設定することで、内部自由度を持つ系と見なすことも可能である。ただし、これらの場合、密度場のみの記述が有効でない場合もあることに留意すべきであろう。例えば、液晶にとってより重要な変数は、配向場である。

液晶のように異方性のない等方系でも、必ずしも密度場が有効な変数とは限らない。問題に応じて、より有効な変数の取り方はないか？—という検討が重要である。例えば、2体分布汎関数理論の可能性も視座に入れるべきである。理由は、以下の通り：

- **2体分布汎関数積分形式**：密度場形式の無力さは、短距離相関に関するアウトプットが難しいという点にある。すなわち、密度場形式では、前節”まとめ”でも指摘したように、ハミルトニアンに従来の液体論の蓄積をインプットしなくてはならない。しかし、このことは逆に、本稿の密度汎関数積分形式では、短距離相関の取り扱いに関して、本質的に従来の枠組みを超えられないことを意味している。一方、変数として、密度（1体分布関数）ではなく、2体分布関数を採用したらどうなるだろうか？ この場合、第1章と同様の手続きを経て、平均場条件がHNC近似[2]に相当するような、2分布汎関数積分形式を構成することが可能である。これにより、少なくとも枠組み上、従来の液体論と同様な結果を、自ら導出することができる[70]。ただし、このような形式が真に有用性を持ち得るかどうかは、具体的問題への適用結果により判断されるべきであろう。

(ii) 他系への適用

第II部の適用例だけでは、もちろん物足りない。何より欠けているのが、高分子系への適用である：

- **高分子系**：高分子系に関しては、枠組みは作ったものの、その有用性は示せていない。まず、homopolymer系については、少し先述したように、Lifshitz-de Gennes自由エネルギーに対する補正項の評価が必要である。我々の結果は、鎖の3次相関を考慮することにより、高分子の並進エントロピーすら、（密度揺らぎの2次のオーダーで）抑制されることを示唆している。もしこれが正しければ、（浸透圧、等）何らかの実験結果にそれが反映されているはずである。これについて、今後検討したい。一方、block copolymer系については、急峻な界面をもつ強偏析構造にも適用できる点が魅力である。とりわけ、理論的取り扱いの難しかった、高分子ミセル系に適用したいと考えている。

さらに、上記のハイブリッド形式（形式B+D）が構成できれば、実在の電解質系が格段に扱いやすくなる：

- **電解質系**：実在系の難しさは、電荷担体のサイズ効果である。例えば、コロイド系の場合、制約条件として、”重心間距離が粒径以下ではクーロン相互作用は0である。”—が課される。この効果による実効的クーロン相互作用の空間変調は、単純液体論による解析(MSA)からも明かにされている。さらに、異なるサイズの混合系では、静電的枯渇効果と呼ばれるクーロンと排除体積の複雑なカップリングを考慮しなければならなくなる[71]。もちろん、揺らぎによる遮蔽効果も無視できない。以上のように、クーロン、排除体積、そして揺らぎが相互相関する実在系のシステムティックな取り扱いが、形式B+Dを導入することで、可能になるものと期待される。それは、言わば、Fisher等の提唱する”一般化されたデバ-

ヒュッケル法” [17] の汎関数積分版に相当している [18, 72]。今後、この枠組みを用いることにより、近年リバイバルしている話題 — 荷電コロイド系の不均一 (void) 構造の理解 — へと迫りたい [46, 47]。

本稿では、静的物性のみ取り扱っている。しかし、今回得られた密度汎関数積分法は、実は、ダイナミックスの観点からも支持されているのである⁹[73]。すなわち、我々の枠組みの、動的拡張性を忘れてはならない：

- **ダイナミックス**：動的密度汎関数理論 (DDFT) の魅力は、近年過冷却液体の記述の成功で再び脚光を浴びている、モード結合理論 (MCT) を包含している点にある [74, 75]。しかし、川崎 (提唱者の 1 人) による射影演算子を用いた議論 [74] のままでは、DDFT の拡張性が見えにくい。その一つの例としては、せっかく MCT を包含した枠組みであるにもかかわらず、MCT を超えるシステマティックな処方箋が提示できていない、という点が挙げられる。一方、最近我々は、より簡潔な議論により、相互作用する粒子の Langevin 方程式が動的密度汎関数方程式に帰着することを示すことに成功している [73]。ただし、このとき出てくる動的自由エネルギーは、裸のポテンシャル表現のままである。川崎が提唱するように、直接相関関数で表現するためには、どのような仮定が必要か、明かにすることが今後の課題として残されている [73]。しかしこの問題は、良く見ると気がつくように、本稿で述べた形式 B (裸のポテンシャル表現) から形式 D (直接相関関数による表現) への読み換えに、類似した問題である。実際、Langevin 方程式を超場表現 [76] することにより、ダイナミックスに関しても、第 1 章形式 D の導出と同様な議論を行うことは可能である。今後、この方向性で、MCT を平均場解として包含した、動的密度場理論の構成を目指したい。

⁹動的密度汎関数方程式の定常解は、我々の形式 B と一致する結果を与える。

謝辞

本稿は、東京大学・学位論文（論文博士（工学）、2001年）を加筆訂正したものです。特に第3・4章に関しては、最近の進展を取り入れた大幅な改訂を行いました。

まず何より、本稿の執筆をお勧め下さいました、早川尚男 編集長（京大）に心より感謝を申し上げます。また、学位論文に対する、出口哲生 教授（お茶大）と吉森明 助教授（九大）の御指摘に謝意を表します。今回の改訂では、それらが第1章後半の議論（1.4.3節と1.5節）へと反映されています。さらに、第4章の成果に対する、小貫明 教授（京大）、田中肇 教授（東大）、および、早川 編集長の御批判・コメントに感謝致します。これらの御指摘への解答は、今後の宿題として残されています。

Eメールを通じての、下記の海外研究者達からの率直なコメントも有益でした：

Dr. Woo (Iowa State Univ.) との、密度場表現と粗視化の関連についての議論は、形式D開発の動機となりました。ダイナミックスの観点から頂いた、同様の粗視化問題に関する、Prof. A. Crisanti (Univ. Roma) の厳しい御指摘は、動的密度汎関数理論 (DDFT) の理解を深める上で重要でした。また、Prof. D. Dean (Univ. Paul Sabatier) との、DDFTとガラス転移の関連についての議論は、第4章の仕事のきっかけとなりました。一方、電解質系に関しては、Prof. di Caprio (Univ. Pierre et Marie Curie) の示唆が有益でした。さらに、Prof. M. E. Fisher (Univ. of Maryland) と Prof. Y. Levin (Univ. Rio Grande do Sul) による叱咤激励は、“一般化されたデバイ・ヒュッケル法”の研究遂行にとって本質的でした。”今後の展望”で述べた見解へとつながっています。

以上の御示唆に感謝致します。

Note added in proof

投稿後に、第2章に関連して、以下のような進展がありました。ただし、下記の成果だけから、本稿の導出法が全く無意味である、とは言い切れないと考えます。

第2章のような、モノマー密度にのみ焦点を当てた高分子系の取り扱い法は、液体論でいうところの、Interaction Site Model である。一方、分子一般の記述法としては、もう一つ、重心と内部変数にわけて考える、Embedded Site Model がある（液体論における、RHNCに相当）。後者に近い立場のアプローチを取ると、第2章で得られた成果を、本稿のような煩雑な計算を経由することなく、簡潔明解に導出することが可能となる。しかも、こちらの方法のほうが、物理的透明性についても優っているように思われる。

本件に関しましては、太田隆夫 教授（広大）の御助言が有益でした。ここに深く感謝を申し上げます。

参考文献

本論文固有の雑誌略称一覧

- [PRL] Physical Review Letters
 [PRE] Physical Review E
 [JCP] Journal of Chemical Physics
 [EPJE] European Physical Journal E
 [EPL] Europhysics Letters

序論に初出の文献¹⁰

- [1] 例えば、以下のレビューを参照：
 固体物理 **29**, No.4 (1994) ; 「複雑液体の物理」 特集号;
 川崎恭治・川勝年洋, 固体物理 **28**, 569 (1993) および **29**, 111 (1994).
- [2] 代表的教科書は、
 J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, 1986)
 である。少し古いが、日本語の教科書としては、
 戸田盛和、等, 液体の構造と性質 (岩波書店, 1976)
 がある。
- [3] T. Biben and J. P. Hansen, PRL **66**, 2215 (1991); D. Frenkel and A. A. Louis, PRL **68**, 3363 (1992); M. Dijkstra, R. van Roij and R. Evans, PRL **81**, 2268 (1998), 等。
- [4] 原論文は、S. F. Edwards, Phil. Mag. **4**, 1171 (1959) である。以下の教科書の記述も、比較的丁寧である：
 J. W. Negele and H. Orland, *Quantum Many-Particle Systems* (Addison-Wiley, 1988);
 D. J. Amit, *Field Theory, The Renormalization Group and Critical Phenomena* (McGraw-Hill, 1978).

¹⁰ 「... に初出の文献」は、以下略。

- [5] 流体系に即した記述としては、
H. J. Woo and X. Y. Song, JCP **114**, 5637 (2001)
の導入部を見よ。
- [6] R. R. Netz and H. Orland, EPJE **1**, 203 (2000).
- [7] J. Hubbard and P. Schofield, Phys. Lett. A **40**, 245 (1972).
- [8] 最近の適用例としては、
N. V. Brilliantov, PRE **58**, 2628 (1998); N. V. Brilliantov and J. P. Valleau, JCP **108**, 1123 (1998);
J. Ortner, PRE **59**, 6312 (1999)
がある。

第 I 部の概要

- [9] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena* (Oxford University, 1996).
- [10] 本稿を書くに当たって利用した、文献 [4, 9] 以外の、場の理論に関する教科書は下記の通り：
J. W. Negele and H. Orland, *Quantum Many-Particle Systems* (Addison-Wesley, 1988);
G. Parisi, *Statistical Field Theory* (Addison-Wiley, 1988);
W. Brezin, J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green (Academic, 1976), Vol. 6, p. 125.
- [11] A. Y. Grosberg and A. R. Khokhlov, *Statistical Physics of Macromolecules* (AIP press, 1994) を見よ。
- [12] P. G. de Gennes, JCP **72**, 4756 (1980).
- [13] 古典流体に関するレビューとしては、
R. Evans, Adv. Phys. **28**, 143 (1979); Y. Singh, Phys. Rep. **207**, 351 (1991)
がある。日本語文献としては、
長谷川 正之, 固体物理 **29**, 286 (1994)
を参照。

第 1 章

- [14] H. Frusawa and R. Hayakawa, PRE. **60**, R5048 (1999).
- [15] 例えば、
P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*

(Cambridge Univ. Press, 1995);

S. A. サフラン著, 好村 滋行訳, コロイドの物理学 (吉岡書店, 2000)
を見よ。

[16] 事実、先験的適用は、これまでも行われている：

D. di Caprio, J. Stafiej and J. P. Badiali, JCP **108**, 8572 (1998);

H. Frusawa and R. Hayakawa, PRE **58**, 6145 (1998);

T. Zhou, cond-mat/9902280.

[17] B. P. Lee and M. E. Fisher, Phys. Rev. Lett. **76**, 2906 (1996); Europhys. Lett. **39**, 611 (1997); M. N. Tamashiro, Y. Levin, and M. C. Barbosa, Physica A **268**, 24 (1999); S. Bekiranov and M. E. Fisher, Phys. Rev. Lett. **81**, 5836 (1998); M. E. Fisher and S. Bekiranov, Physica A **263**, 466 (1999).

[18] H. Frusawa and R. Hayakawa, Phys. Rev. E **61**, R6079 (2000).

[19] T. V. Ramakrishnan and M. Yussouff, PRB **19**, 2775 (1979).

[20] H. C. Andersen and D. Chandler, JCP. **55**, 1497 (1971); A. L. Kholodenko, JCP. **91**, 4849 (1989).

[21] 文献 [13, 15] を参照。

第 2 章

[22] 本章の内容に近い記述が見られる教科書は、以下の通り：

M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford Univ. Press, 1986);

K. F. Freed, *Renormalization Group Theory of Macromolecules* (John Wiley, 1987);

J. des Cloizeaux and G. Jannik, *Polymers in Solution* (Oxford Univ. Press, 1990);

E. Eisenriegler, *Polymers Near Surfaces* (World Scientific, 1993);

川勝年洋, 高分子物理の基礎 (サイエンス社, 2001).

[23] L. Leibler, Macromolecules **13**, 16802 (1980).

[24] T. Ohta and K. Kawasaki, Macromolecules **19**, 2621 (1986); K. Kawasaki, T. Ohta and M. Kohrogui, Macromolecules **21**, 2972 (1988).

[25] 網羅的レビューとして、R. Holyst, Macromol. Theory Simul. **5**, 573 (1996) がある。

[26] フォーマルな側面の記述が詳しいレビューとして、F. Schmid, J. Phys. Condensed Matter **10**, 8103 (1998) がある。

- [27] (高分子系で言うところの) 密度汎関数理論と自己無撞着場理論の対応を考察した論文として、K. F. Freed, JCP **103**, 3230 (1995) がある。本章で提案する方法論の源泉が、ここに見られる。
- [28] 数少ない試みとして、H. Tang and K. F. Freed, JCP **94**, 1572 (1991) がある。
- [29] A. Z. Akcasu and I. C. Sanchez, JCP **88**, 7847 (1988).
- [30] Cates 等により、実際的理解法も、最近提案されている : I. Pagonabarraga and M. E. Cates, EPL **55**, 348 (2001).
- [31] D. Boresta, G. H. Fredrickson, E. Helfand and L. Leibler, Macromolecules **23**, 132 (1990); H. Tang and K. F. Freed, JCP **94**, 6307 (1991); X. C. Zeng, D. W. Oxtoby, H. Tang and K. F. Freed, JCP **96**, 4816 (1992).
- [32] A. N. Semenov, J. Phys. II France **6**, 1759 (1996).
- [33] D. Wu, D. Chandler and B. Smit, J. Phys. Chem. **96**, 4077 (1992); H.-J. Woo, C. Carraro and D. Chandler, Faraday Discuss. **104**, 183 (1996).
- [34] P. G. de Gennes, J. Physique **40**, L-69 (1979).

第 II 部の概要

- [35] F. Oosawa, *Polyelectrolytes* (Marcel Dekker, 1971);
J. -L. Barrat and J. -F. Joanny, Adv. Chem. Phys. **94**, 1 (1997).
- [36] 強結合描像の立場からの最新のレビューとして、A. Y. Grosberg, T. T. Nguyen and B. I. Shklovskii, cond-mat/0105140. がある。
- [37] DNA に焦点を当てた物理寄りのレビューとしては、W. Gelbart, R. Bruinsma, P. Pincus, and A. Parsegian, Physics Today **53**, 38 (2000) がある。
- [38] B. I. Shklovskii, PRE **60**, 5802 (1999).
- [39] A. W. C. Lau, D. Levine and P. Pincus, PRL **84**, 4116 (2000); P. Pincus and S. A. Safran, EPL **42**, 103 (1998).
- [40] M. D. Rintoul and S. Torquato, PRL **77**, 4198 (1996).
- [41] 理論家サイドからの最新のレビューとして、下記を挙げておく :
P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, Nature **410**, 259 (2001);
M. Mezard and G. Parisi, J. Phys. Condensed Matter **12**, 6655 (2000).

- [42] Y. Singh, J. P. Stoessel and P. G. Wolynes, PRL **54**, 1059 (1985); C. Kaur and S. P. Das, PRL **86**, 2062 (2001).
- [43] C. Dasgupta, EPL **20**, 131 (1992).

第3章

- [44] T. Okubo and M. Suda, J. Colloid and Interface Science **213**, 565 (1999); Y. Li, P. L. Dubin, et al., Macromolecules **28**, 3098 (1995).
- [45] P. L. Felgner, Scientific American **276**, 102 (1997).
- [46] 最近のレビューとして、N. Ise, T. Konishi and B. V. R. Tata, Langmuir **15**, 4176 (1999) がある。
- [47] いわゆる volume term theory の議論を良く総括した論文として、K. S. Shmitz and L. B. Bhuiyan, PRE **63**, 011503 (2001); H. H. Grunberg, R. van Roij and G. Klein, EPL **55**, 580 (2001) がある。
- [48] P. Kekicheff, S. Marcelja, T. J. Senden and V. E. Shubin, JCP **99**, 6098 (1993); T. Ederth and P. M. Claesson, J. Colloid and Interface Science **229**, 123 (2000).
- [49] G. M. Kepler and S. Fraden, PRL **73**, 356 (1994); J. C. Crocker and D. G. Grier, PRL **77**, 1897 (1996).
- [50] 流体力学的起源であるという立場の解説文として、R. Fitzgerald (伊勢典夫訳), パリティ **16**, 41 (2001) がある。
- [51] J. N. イスラエルアチヴィリ, 分子間力と表面力 (マグローヒル, 1991) .
- [52] J. C. Neu, PRL **82**, 1072 (1999).
- [53] 例えば、P. Attard, D. J. Mitchell and B. W. Ninham, JCP **88**, 4987 (1988), 等。
- [54] R. R. Netz, EPJE **5**, 557 (2001);
Strong coupling theory に関する full paper だが、前半で、Poisson-Boltzmann 近似の限界について、精確に見積もっている。
- [55] A. G. Moreira and R. R. Netz, PRL, **87**, 078301 (2001).
- [56] A. G. Moreira and R. R. Netz, EPL **52**, 705 (2000).
- [57] A. G. Moreira and R. R. Netz, EPJE **8**, 33 (2002).
- [58] T. Ohnishi, N. Imai and F. Oosawa, J. Phys. Soc. Jpn. **15**, 896 (1960).

- [59] B.-Y. Ha and A. J. Liu, PRL **79**, 1289 (1997).
- [60] M. Deserno, A. Arnold and C. Holm, cond-mat/0206126.

第4章

- [61] D. Chandler, J. D. Weeks and H. C. Andersen, Science **220**, 787 (1983).
- [62] van der Waals 描像の範疇には収まらない、最近の液体論の動向をレビューした論文として、A. A. Louis, Philos. T. Roy. Soc. A **359**, 939 (2001) がある。
- [63] L. Santen and W. Krauth, Nature **405**, 550 (2000).
- [64] S. Torquato, T. M. Truskett and P. G. Debenedetti, PRL **84**, 2064 (2000); T. M. Truskett, S. Torquato and P. G. Debenedetti, PRE **62**, 993 (2000).
- [65] 我々の文脈に関連した論文として、M. E. Cates, J. P. Wittmer, J. -P. Bouchaud and P. Claudin, PRL **81**, 1841 (1998); V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P. N. Segre and D. A. Weitz, Nature **411**, 772 (2001) を挙げておく。
- [66] R. Roth, R. Evans and S. Dietrich, PRE **62**, 5360 (2000); B. Gotzelmann, R. Evans and S. Dietrich, PRE **57**, 6785-6800 (1998).
- [67] S. Asakura and F. Oosawa, JCP **22**, 1255 (1954).
- [68] M. Dijkstra and R. Evans, PRE **112**, 1449 (2000); P. Perry and G. J. Throop, JCP **57**, 1827 (1972) のような極解析の精神に則っている。
- [69] 最新の論文のみ挙げておく : A. Patkowski, E. W. Fischer, et al., PRE **63**, 061503 (2001).

今後の展望

- [70] 近い試みとしては、G. Parisi and F. Slanina, PRE **62**, 6554 (2000) がある。
- [71] D. M. Zuckerman, M. E. Fisher and S. Bekiranov, PRE **64**, 011206 (2001).
- [72] M. Castelnovo and J.-F. Joanny, EPJE **6**, 377 (2001).
- [73] H. Frusawa and R. Hayakawa, J. Phys. A **33**, L155 (2000).
- [74] K. Kawasaki, Physica A **208**, 35 (1994); J. Phys. Condens. Matter **12**, 6343 (2000).
- [75] K. Kawasaki, Z. Phys. B **103**, 423 (1997).
- [76] J.-P. Bouchaud, L. Cugliandolo, J. Kurchan and M. Mezard, Physica A **226**, 243 (1996).